

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

TATIANA YURI RAMOS ODA

**VALORIZAÇÃO DE LODO BIOLÓGICO E DE LIXIVIADO DAS CINZAS DA
CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO DE FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT PARA
PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2021**

TATIANA YURI RAMOS ODA

**VALORIZAÇÃO DE LODO BIOLÓGICO E DE LIXIVIADO DAS CINZAS DA
CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO DE FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT PARA
PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientadora: Ana Augusta Passos Rezende

Coorientadores: Rita de Cássia Superbi Souza
Cláudio Mudadu Silva

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

O22v
2021 Oda, Tatiana Yuri Ramos, 1990-
Valorização de lodo biológico e de lixiviado das cinzas da
caldeira de recuperação de fábrica de celulose kraft para
produção e aplicação de carvão ativado / Tatiana Yuri Ramos
Oda. – Viçosa, MG, 2021.

1 tese eletrônica (127 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Ana Augusta Passos Rezende.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Civil, 2021.

Referências bibliográficas: f.116-127.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.142>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Águas residuais - Purificação. 2. Águas residuais -
Purificação - Remoção de cor. 3. Demanda química de oxigênio.
4. Indústria de celulose - Eliminação de resíduos. 5. Adsorção.
6. Corantes. I. Rezende, Ana Augusta Passos, 1961-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
III. Título.

CDD 22. ed. 628.35

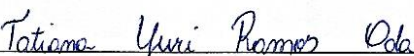
TATIANA YURI RAMOS ODA

VALORIZAÇÃO DE LODO BIOLÓGICO E DE LIXIVIADO DAS CINZAS DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO DE FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT PARA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

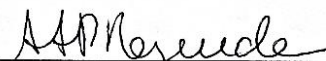
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 22 de dezembro de 2021.

Assentimento:



Tatiana Yuri Ramos Oda
Autora



Ana Augusta Passos Rezende
Orientadora

Aos meus pais, Arnaldo e Betânia, com todo meu amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que esteve comigo em todos os momentos e é um dos pilares da minha vida.
À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil,
pela oportunidade de realização do curso.

À minha orientadora Ana Augusta Passos Rezende, pelo apoio, dedicação e competência.
Aos professores Rita de Cássia Superbi e Cláudio Mudadu Silva, pela ajuda e disponibilidade
na realização dos estudos.

A todos os professores, técnicos, funcionários e colegas que, de alguma forma, contribuíram
para minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão
da bolsa de estudos.

Aos meus amigos, em especial ao Alex, que sempre me apoiaram e estiveram presentes.

Aos meus pais e minhas queridas irmãs, pela preocupação e apoio em todos os momentos.

Ao meu companheiro de vida, João, pela compreensão, preocupação e dedicação.

RESUMO

ODA, Tatiana Yuri Ramos, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2021. **Valorização de lodo biológico e de lixiviado das cinzas da caldeira de recuperação de fábrica de celulose kraft para produção e aplicação de carvão ativado.** Orientadora: Ana Augusta Passos Rezende. Coorientadores: Rita de Cássia Superbi Silva e Cláudio Mudadu Silva.

O lodo biológico consiste em um subproduto do tratamento dos efluentes e constitui um precursor promissor para produção de carvão ativado. Por outro lado, a etapa de recuperação química das indústrias de polpa celulósica gera um efluente denominado lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático (LCPE). Os elevados teores de potássio e sódio deste efluente motivam estudos quanto à sua viabilidade como fonte de agentes para ativação de carvão produzido a partir de lodo biológico. Este trabalho consistiu em investigar a valorização destes subprodutos da indústria de polpa celulósica por meio da produção de carvão ativado. Utilizou-se três agentes ativantes (NaOH, KOH e LCPE), duas taxas de aquecimento (3,5 e 15 °C/min) e duas proporções de agente ativante:lodo (1:1 e 2:1) para produção dos carvões ativados. Os carvões carbonizados a 3,5 °C/min, com proporção de 2:1 de KOH ou LCPE, apresentaram os valores mais promissores de área superficial e foram denominados KAC-B e EAC-B, respectivamente. Para avaliar a aplicabilidade do KAC-B e do EAC-B, realizou-se testes de adsorção com efluente real de indústria de papel reciclado e efluentes sintéticos com corantes. Para remoção de cor do efluente real, o KAC-B apresentou a maior eficiência (80,45%), seguido do carvão ativado comercial (76,74%) e do EAC-B (70,13%). Para a remoção de DQO, o EAC-B apresentou maior eficiência (53,49%), seguido pelo carvão ativado comercial (40,84%) e pelo KAC-B (36,86%). O modelo de Freundlich descreveu melhor os dados experimentais. Esperava-se que os resultados com KAC-B fossem satisfatórios, uma vez que o KOH é comprovadamente eficaz para ativação de carvões. Os corantes Rodamina B e Vermelho Congo foram utilizados nos testes com efluentes sintéticos. A adsorção dependeu do pH e o EAC-B apresentou maior capacidade de adsorção e eficiência de remoção para ambos os corantes, provavelmente devido ao seu maior volume de mesoporos. O estudo cinético indicou que o ponto de equilíbrio foi alcançado após 60 minutos. O mecanismo de adsorção dos corantes dependeu das forças eletrostáticas existentes entre as superfícies dos adsorventes e das cargas iônicas dos corantes, conforme revelado pelo melhor ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e Elovich, e dos modelos isotérmicos de Freundlich e Sips. A regeneração térmica do EAC-B também foi investigada. O material regenerado foi empregado no tratamento

de efluente combinado com sedimentação (ADS+SED) ou filtração por membrana (ADS+MF). As características do efluente variaram de acordo com o ciclo de adsorção-regeneração, exceto turbidez com ADS+MF. Foi demonstrado que o tratamento com EAC-B gerou melhora significativa na qualidade do efluente e que o adsorvente pode ser regenerado em até 3 ciclos, sem perda significativa de suas propriedades adsorptivas, principalmente quando empregado junto à filtração por membranas. A valorização dos subprodutos da fábrica de polpa celulósica foi alcançada dentro dos conceitos de transformação de resíduos em recursos e economia circular, através da produção de carvão ativado. Os resultados do EAC-B foram relevantes, mostrando que o LCPE pode ser utilizado como ativante e que pode ser uma opção mais econômica para a ativação.

Palavras-chave: Lodo biológico industrial. Valorização de resíduos. Adsorção. Remoção de DQO e cor. Corantes. Tratamento terciário.

ABSTRACT

ODA, Tatiana Yuri Ramos, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December 2021. **Valorization of biological sludge and leachate from pulp mill recovery boiler ashes through production and application of activated carbon.** Adviser: Ana Augusta Passos Rezende. Co-advisers: Rita de Cássia Superbi Silva and Cláudio Mudadu Silva.

Biological sludge is a by-product of wastewater treatment and is a promising precursor material for activated carbon production. On the other hand, the chemical recovery step of the pulp industries generates an effluent denominated leachate from electrostatic precipitator ashes (LCPE). The high potassium and sodium contents of this effluent motivate studies regarding its viability as a source of agents for activation of carbons produced from biological sludge. This work investigated the valorization of pulp industry by-products through the activated carbons production. Three activating agents (NaOH, KOH and LCPE), two heating rates (3.5 and 15 °C/min) and two proportions of activating agent : sludge (1:1 and 2:1) were used for activated carbon production. Carbons carbonized at 3.5 °C/min, with a 2:1 ratio of KOH or LCPE, presented the most promising BET surface area values and were named KAC-B and EAC-B. To assess the applicability of KAC-B and EAC-B, adsorption tests were carried out with real effluent from recycled paper industry and synthetic effluents with dyes. For color removal from the real effluent, KAC-B presented the greatest efficiency (80.45%), followed by commercial activated carbon (76.74%) and EAC-B (70.13%). For COD removal, EAC-B presented greater efficiency (53.49%), followed by commercial activated carbon (40.84%) and KAC-B (36.86%). Freundlich's model best described the experimental adsorption data. The KAC-B results were expected to be satisfactory, since KOH is proven to be effective for carbon activation. Rhodamine B and Congo Red dyes were used in the adsorption tests with synthetic effluents. The adsorption was pH-dependent and EAC-B presented greater adsorption capacity and removal efficiency for both dyes, probably due to its greater mesoporous volume. The kinetic study indicated the equilibrium was achieved after 60 minutes. The dye adsorption mechanism was a function of the electrostatic forces existing between the adsorbents' heterogeneous surfaces and the dye's ionic charge, as revealed through the better fit of the pseudo-second-order and Elovich kinetic models, and of the Freundlich and Sips isotherm models. The thermal regeneration of EAC-B was also investigated. The material was used in effluent treatment combined with sedimentation (ADS+SED) or membrane filtration (ADS+MF). The effluent characteristics varied according to the adsorption-regeneration cycle, except turbidity with

ADS+MF. It was demonstrated that treatment with EAC-B generated significant improvement in the effluent quality and that the adsorbent could be regenerated up to 3 cycles, without significant loss of its adsorptive properties. The valorization of pulp mill by-products was achieved within the concepts of waste-to-resource and circular economy through activated carbon production. The EAC-B results were relevant, especially for COD removal, showing that LCPE can be used as an activator and that it can be a more economical option for activation.

Keywords: Industrial biological sludge. Waste valorization. Adsorption. COD and color removal. Dyes. Tertiary treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 0.1 - Resumo esquemático da origem dos materiais utilizados e parâmetros de produção de carvão ativado produzido a partir de lodo biológico.....	21
Figura 1.1 – Fluxograma das etapas de uma fábrica de polpa celulósica.....	26
Figura 1.2 – Fluxograma simplificado das etapas da lixiviação das cinzas, compostos obtidos e destino do lixiviado e Na ₂ SO ₄ recuperado.....	28
Figura 1.3 – Tipos de isoterms de adsorção.....	33
Figura 2.1 – Lodo biológico seco de indústria de polpa celulósica.....	45
Figura 2.2 – Fluxograma das etapas do preparo do carvão ativado	46
Figura 2.3 – Curvas TGA/DTG do lodo biológico de polpa celulósica, sob a taxa de aquecimento de 3,5 °C/min	51
Figura 2.4 – Curvas TGA/DTG do lodo biológico de polpa celulósica, sob a taxa de aquecimento de 15 °C/min	51
Figura 2.5 – Grânulos de lodo biológico (A) e grânulos de lodo biológico carbonizados (B).52	
Figura 2.6 – Grânulos de carvão ativado produzidos a partir de lodo biológico de fábrica de polpa celulósica	53
Figura 2.7 – Espectros no infravermelho do lodo biológico de indústria de polpa celulósica (LP), carvões de lodo biológico utilizando-se taxa de aquecimento de 3,5 °C/min (CS_3.5) ou 15 °C/min (CS_15) e carvões ativados com NaOH, KOH ou LCPE.....	56
Figura 2.8 – Micrografias do lodo biológico de indústria de polpa celulósica	58
Figura 2.9 – Micrografias do lodo biológico de indústria de polpa celulósica carbonizado sob as taxas de 3,5 (A) e 15 (B) °C/min, respectivamente.....	58
Figura 2.10 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com NaOH, sob a taxa de 3,5°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente	58
Figura 2.11 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com NaOH, sob a taxa de 15°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente	59
Figura 2.12 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com KOH, sob a taxa de 3,5°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente	59
Figura 2.13 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com KOH, sob a taxa de 15°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente	59
Figura 2.14 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com LCPE, sob a taxa de 3,5°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente	60
Figura 2.15 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com LCPE, sob a taxa de 15°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente	60

Figura 2.16 – Micrografia do carvão ativado comercial	61
Figura 3.1– Eficiências de remoção de cor (A) e DQO (B) de efluente de papel reciclado após adsorção, utilizando-se carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica (KAC-B e EAC-B) e carvão ativado comercial (CAC)	69
Figura 3.2– Distribuição dos poros de EAC-B e KAC-B.....	72
Figura 3.3– Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados de cor (A) e DQO (B) após adsorção utilizando-se KAC-B, EAC-B e CAC como adsorventes.....	74
Figura 4.1 – Fórmulas estruturais dos corantes Rodamina B (A) e Vermelho Congo (B).....	78
Figura 4.2 – Eficiências de remoção de Rodamina B por KAC-B (A), Rodamina B por EAC-B (B), Vermelho Congo por KAC-B (C) e Vermelho Congo por EAC-B (D), em diferentes condições de pH iniciais	85
Figura 4.3 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich ajustados aos dados experimentais obtidos para adsorção de Rodamina B por KAC-B (A), Rodamina B por EAC-B (B), Vermelho Congo por KAC-B (C) e Vermelho Congo por EAC-B (D).....	86
Figura 4.4 – Gráficos de q_t versus $t^{0,5}$ e modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris ajustado aos dados experimentais obtidos para adsorção de Rodamina B por KAC-B (A), Rodamina B por EAC-B (B), Vermelho Congo por KAC-B (C) e Vermelho Congo por EAC-B (D).....	89
Figura 4.5 – Modelos de Langmuir, Freundlich e Sips ajustados aos dados experimentais obtidos para adsorção de Rodamina B por KAC-B (A), Rodamina B por EAC-B (B), Vermelho Congo por KAC-B (C) e Vermelho Congo por EAC-B (D)	90
Figura 5.1 – Resumo esquemático dos procedimentos realizados nos experimentos de adsorção com carvão ativado, seguidos de sedimentação ou filtração por membranas.	97
Figura 5.2 – Valores de pH e condutividade elétrica do efluente tratado com ADS+SED, ADS+MF, SED e MF, no decurso dos ciclos de adsorção-regeneração	101
Figura 5.3 – Valores de cor, DQO e turbidez após o tratamento e suas eficiências de remoção do efluente industrial, no decurso dos ciclos de adsorção-regeneração	102
Figura 5.4 – Rendimento em massa do EAC-B durante o curso dos ciclos de adsorção-regeneração, misturado com efluente ou água destilada	107
Figura 5.5 – Eficiência de regeneração do EAC-B para remoção de cor (A), DQO (B) e turbidez (C), para os tratamentos ADS+SED e ADS+MF	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1– Composição das cinzas do precipitador eletrostático de três diferentes indústrias de polpa celulósica	27
Tabela 1.2– Comparação entre os processos de adsorção física e adsorção química	31
Tabela 1.3 – Parâmetros de carbonização e ativação física para produção de carvão ativado a partir de lodo de indústria de polpa celulósica e papel.....	38
Tabela 1.4– Parâmetros de carbonização e ativação química para produção de carvão ativado a partir de lodo de indústria de polpa celulósica e papel.....	39
Tabela 1.5– Adsorventes produzidos a partir de lodos de indústria de papel aplicados na remoção de diversos compostos	40
Tabela 2.1– Caracterização do lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação.....	45
Tabela 2.2 – Nomenclatura dos carvões ativados derivados de lodo biológico, de acordo com a taxa de aquecimento, agente ativante e proporção entre ativante:lodo utilizados durante a produção dos materiais	47
Tabela 2.3 – Teores de sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo para lodos provenientes de fábricas de polpa celulósica.....	50
Tabela 2.4 – Rendimento, área superficial BET (S_{BET}), volume de poros, diâmetros de poros, número de iodo (NI) e pH_{PCZ} dos carvões de lodo biológico com e sem ativação	53
Tabela 2.5 – Composição química do lodo biológico e adsorventes produzidos a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica.....	61
Tabela 3.1 – Tratamentos do experimento fatorial 3x2x2 e suas respectivas respostas.....	65
Tabela 3.2– Caracterização do efluente de indústria de papel e limites estabelecidos pela legislação	67
Tabela 3.3 – Análise de variância dos fatores “Tipo de agente ativante”, “Taxa de aquecimento” e “Proporção” de agente ativante para a variável resposta “Área superficial”.....	68
Tabela 3.4 – Valores médios de área superficial BET para as taxas de aquecimento de 3,5 e 15 °C/min, ativantes NaOH, KOH e LCPE e proporções 1:1 e 2:1	68
Tabela 3.5 – Análise de variância dos fatores "Carvão ativado" e "Massa" para as variáveis resposta "Eficiência de remoção de cor" e "Eficiência de remoção de DQO"	
Tabela 3.6 – Valores médios de eficiência de remoção de DQO e cor para a massa e carvão ativado utilizados e suas interações	71
Tabela 3.7 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, após ajuste aos dados experimentais de adsorção de DQO e cor	74

Tabela 4.1 – Influência do pH inicial nas capacidades de adsorção e eficiência de remoção dos corantes Rodamina B e Vermelho Congo	83
Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para remoção de Rodamina B e Vermelho Congo por KAC-B e EAC-B	87
Tabela 4.3 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos Langmuir, Freundlich e Sips para remoção de Rodamina B e Vermelho Congo por KAC-B e EAC-B	91
Tabela 5.1 – Volume de efluente utilizado nos experimentos de adsorção, calculado de acordo com o rendimento de massa do EAC-B.....	98
Tabela 5.2 – Caracterização do efluente da fábrica de papel reciclado e limites estabelecidos pela legislação brasileira.....	100
Tabela 5.3 – Valores de pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez remanescentes após os tratamentos, no decurso dos ciclos de adsorção-regeneração	103
Tabela 5.4 – Análise de variância do fator “tratamento” (ADS+SED, ADS+MF, SED e MF) para as respostas pH, condutividade elétrica, cor, COD e turbidez.....	104
Tabela 5.5 – Valores médios de pH, condutividade elétrica, cor, COD e turbidez para os diferentes tipos de tratamento (ADS+SED, ADS+MF, SED, MF).....	104
Tabela 5.6 – Análise de variância do fator "ciclo de adsorção-regeneração" (1 a 7) para as respostas pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez para cada tipo de tratamento empregado (ADS+SED e ADS+MF)	109
Tabela 5.7 – Valores médios de pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez para cada ciclo de adsorção-regeneração para os tratamentos ADS+SED e ADS+MF.....	109
Tabela 5.8 – Capacidades de adsorção de saturação do EAC-B para cor, COD e turbidez em cada ciclo	113

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al₂O₃ – Óxido de alumínio

ANA – Agência Nacional de Águas

APHA – *American Public Health Association*

ASTM – *American Society for Testing Materials*

BET – Brunauer-Emmet-Teller

BJH – Barret-Joyner-Halenda

CaCO₃ – Carbonato de cálcio ou calcita

CO₂ – Dióxido de carbono

DEF – Departamento de Engenharia Florestal

DEQ – Departamento de Química e Engenharia Química

DQO – Demanda química de oxigênio

CS_3.5 – Carvão derivado de lodo produzido sob taxa de aquecimento de 3,5 °C/min

CS_15 – Carvão derivado de lodo produzido sob taxa de aquecimento de 15 °C/min

DTG – Termogravimetria derivada

EAC-A – Carvão ativado com LCPE na proporção 1:1 e taxa de aquecimento de 3,5 °C/min

EAC-B – Carvão ativado com LCPE na proporção 2:1 e taxa de aquecimento de 3,5 °C/min

EAC-C – Carvão ativado com LCPE na proporção 1:1 e taxa de aquecimento de 15 °C/min

EAC-D – Carvão ativado com LCPE na proporção 2:1 e taxa de aquecimento de 15 °C/min

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia

ETE – Estação de tratamento de efluentes

Fe₂O₃ – Óxido férrico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

HCl – Ácido clorídrico

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K_2CO_3 – Carbonato de potássio

K_2SO_4 – Sulfato de potássio

KAC-A – Carvão ativado com KOH na proporção 1:1 e taxa de aquecimento de 3,5 °C/min

KAC-B – Carvão ativado com KOH na proporção 2:1 e taxa de aquecimento de 3,5 °C/min

KAC-C – Carvão ativado com KOH na proporção 1:1 e taxa de aquecimento de 15 °C/min

KAC-D – Carvão ativado com KOH na proporção 2:1 e taxa de aquecimento de 15 °C/min

KCl – Cloreto de potássio

KF – Fluoreto de potássio

KOH – Hidróxido de potássio

LCPE – Lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático

LP – Lodo de indústria de papel

LPB – Lodo biológico de indústria de papel

LPD – Lodo de indústria de papel descolorido

LPP – Lodo primário de indústria de papel

LPV – Lodo biológico de indústria de polpa celulósica virgem

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

N_2 – Nitrogênio

Na_2CO_3 – Carbonato de sódio

Na_2S – Sulfeto de sódio

Na_2SO_4 – Sulfato de sódio

NaAC-A – Carvão ativado com NaOH na proporção 1:1 e taxa de aquecimento de 3,5 °C/min

NaAC-B – Carvão ativado com NaOH na proporção 2:1 e taxa de aquecimento de 3,5 °C/min

NaAC-C – Carvão ativado com NaOH na proporção 1:1 e taxa de aquecimento de 15 °C/min

NaAC-D – Carvão ativado com NaOH na proporção 2:1 e taxa de aquecimento de 15 °C/min

NaCl – Cloreto de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

NI – Número de iodo

pH_{PCZ} – pH do ponto de carga zero

S_{BET} – Área superficial BET

SiO_2 – dióxido de silício

TGA – Termogravimetria

UC – Unidades de cor

$ZnCl_2$ – Cloreto de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo geral	22
2.2 Objetivos específicos	22
3 ETAPAS DA PESQUISA.....	22
CAPÍTULO 1: Revisão de literatura	25
1 INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA.....	25
1.1 Processo produtivo de polpa celulósica sulfato ou kraft.....	25
1.2 Lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático (LCPE)	27
1.3 Geração de lodo biológico	29
2 REMOÇÃO DE COMPOSTOS POR ADSORÇÃO	30
2.1 Equilíbrio de adsorção	32
2.2 Cinética de adsorção	34
3 CARVÃO ATIVADO	34
3.1 Carbonização	35
3.2 Ativação física	35
3.3 Ativação química	35
3.5 Lodo biológico de indústria de polpa celulósica e papel como material precursor na produção de carvão ativado	38
3.5.1 Aplicações de carvão ativado produzido a partir de lodos de indústria de polpa celulósica e papel	39
CAPÍTULO 2: Produção de carvão a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica e sua ativação utilizando-se naoh, koh e lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação	43
1 INTRODUÇÃO.....	43
2 OBJETIVOS	44
3 METODOLOGIA.....	44
3.1 Coleta do lodo biológico.....	44
3.2 Coleta das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação (PECR) e preparo do lixiviado	45
3.3 Produção e caracterização dos adsorventes	45

3.4 Caracterização dos materiais	48
3.4.1 Teores de voláteis, cinzas e carbono fixo.....	48
3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)	48
3.4.3 Área superficial específica BET (S_{BET})	48
3.4.4 Número de iodo.....	48
3.4.5 Ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	49
3.4.6 Espectroscopia na região do infravermelho	49
3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5 CONCLUSÕES	62
CAPÍTULO 3: Remoção de cor e DQO de efluente de indústria de papel reciclado utilizando carvão ativado produzido a partir de lodo biológico	63
1 INTRODUÇÃO.....	63
2 OBJETIVO	64
3 METODOLOGIA.....	64
3.1 Coleta do efluente de indústria de papel reciclado	64
3.2 Análise estatística dos adsorventes produzidos a partir de lodo biológico.....	65
3.3 Testes de adsorção	66
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 Caracterização do efluente.....	67
4.2 Análise estatística dos adsorventes produzidos a partir de lodo biológico.....	68
4.3 Testes de adsorção	69
5 CONCLUSÕES	75
CAPÍTULO 4: Remoção de corantes por carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica	76
1 INTRODUÇÃO.....	76
2 OBJETIVO	77
3 METODOLOGIA.....	77
3.1 Carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico.....	77
3.2 Experimentos de adsorção em batelada	78
3.2.1 Adsorvatos.....	78
3.2.2 Influência do pH.....	79

3.2.3 Cinética de Adsorção	79
3.2.4 Isotermas de adsorção	81
3.2.5 Análise de erro	82
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1 Influência do pH	83
4.2 Cinética de adsorção	84
4.3 Isotermas de adsorção	89
5 CONCLUSÕES	93
CAPÍTULO 5: Tratamento terciário de efluente industrial por carvão ativado derivado de lodo biológico regenerado	94
1 INTRODUÇÃO	94
2 OBJETIVOS	95
3 METODOLOGIA	95
3.1 Coleta do efluente	95
3.2 Experimentos de adsorção em batelada	96
3.3 Regeneração do carvão ativado	98
3.4 Análise estatística	99
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.1 Caracterização de efluente industrial	99
4.2 Experimentos de adsorção em batelada	100
4.2.1 Efeito do tratamento por adsorção	103
4.2.2 Efeito da regeneração do EAC-B	106
4.3 Eficiência de regeneração	111
CONCLUSÃO GERAL E CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

1 INTRODUÇÃO GERAL

As atividades industriais vêm aumentando consideravelmente nos últimos anos, em decorrência das crescentes demandas originadas pelo aumento populacional e econômicas. As indústrias foram responsáveis pela retirada de 346,28 m³/s de água dos corpos hídricos no ano de 2016, ocupando a terceira posição em termos de vazão retirada de água no Brasil (ANA, 2016). O setor de polpa celulósica e papel ocupa posição notável dentre as atividades industriais, consistindo em um dos segmentos industriais mais importantes no mundo.

Em contrapartida ao elevado consumo de água, a indústria de polpa celulósica e papel se destaca pelo comprometimento em desenvolver ações de redução do uso de água em seus processos produtivos. Apesar do empenho, o setor ainda consome grande quantidade de água, o que acarreta na geração de elevados volumes de águas residuárias. Uma fábrica de polpa celulósica e papel pode gerar entre 1,5 e 60 m³ de efluente por tonelada de papel produzido (ADHIKARI e BHATTACHARYYA, 2015). Este efluente, caracterizado pelo elevado teor de matéria orgânica, turbidez e cor, é tratado na estação de tratamento de efluentes (ETE) da fábrica. O lodo primário e o lodo biológico são importantes subprodutos do tratamento dos efluentes e suas propriedades dependem do processo produtivo e tratamento empregado. Em média, para cada tonelada de papel produzido, gera-se um total de 40 a 50 kg de lodo seco, sendo 30% do montante representado pelo lodo biológico (BAJPAI, 2015).

As indústrias brasileiras produziram 21,1 milhões de toneladas de polpa celulósica no ano de 2018, tornando o Brasil o segundo maior produtor mundial de polpa celulósica (IBÁ, 2019). Assim, estima-se que, em 2018, foram geradas pelo setor entre 253.200 a 316.500 toneladas de lodo biológico (base seca). A maior parcela do lodo gerado no Brasil é enviada para aterros, sendo esta uma operação onerosa para os empreendimentos industriais e que pode afetar a estabilidade dos aterros. O custo de transporte e de maquinário para manutenção dos aterros é relativamente alto, assim como a aquisição de novas terras, as quais ao final de sua vida útil se tornam um passivo ambiental. Outro importante fator a ser ressaltado a respeito da disposição de resíduos é a legislação ambiental cada vez mais restritiva. No âmbito nacional, foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos por meio da lei nº 12.305 (BRASIL, 2010), que apresenta diversos princípios focados no desenvolvimento sustentável e tem como alguns dos seus objetivos a reutilização dos resíduos, o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias a fim de minimizar impactos ambientais e o incentivo ao desenvolvimento de sistemas de gestão voltados ao reaproveitamento dos resíduos sólidos.

Com o objetivo de identificar uma alternativa sustentável e ao mesmo tempo reduzir gastos, o investimento em tecnologias e para transformar os subprodutos do processo produtivo em matéria prima, seguindo o conceito da economia circular, é imprescindível para as indústrias do setor. A economia circular surge como alternativa ao modelo econômico linear de “retirar – utilizar – descartar” e baseia-se no princípio de restaurar ou regenerar e reutilizar, tendo como finalidade manter os produtos e seus componentes, buscando valorizar materiais considerados resíduos (GEISSDOERFER *et al.*, 2017; GHERGHEL, TEODOSIU e GISI, 2019).

O lodo biológico proveniente do tratamento de efluentes das fábricas consiste em um resíduo semissólido que apresenta boa possibilidade de gerenciamento de acordo com o conceito de economia circular. Assim, práticas sustentáveis devem ser desenvolvidas, envolvendo a valorização do subproduto ao utilizá-lo como matéria-prima para diferentes propósitos. Devido à natureza orgânica, o lodo biológico constitui um material precursor promissor para a produção de carvão ativado. A produção de carvões ativados é realizada pela combustão parcial e decomposição térmica do material precursor, seguida pela ativação, que pode ser física ou química. O processo de ativação visa o aumento da área superficial por meio da retirada de componentes orgânicos que possam obstruir os poros.

Com relação à ativação química, o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) são ativantes eficazes na produção de carvões ativados derivados de lodo, produzindo áreas superficiais relativamente altas (SMITH *et al.*, 2009; XU, YANG e SPINOSA, 2015). A etapa de recuperação química das fábricas de polpa celulósica viabiliza todo o processo produtivo e gera um efluente rico em potássio e sódio. Esse efluente é gerado a partir da lixiviação das cinzas dos precipitadores eletrostáticos das caldeiras de recuperação. A lixiviação de cinzas, um processo industrial relativamente novo, visa remover os sais de potássio e cloreto do ciclo do licor negro, a fim de evitar o acúmulo desses compostos e a corrosão de equipamentos e tubulações. Normalmente, o lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático (LCPE) é tratado com os demais efluentes da fábrica. Porém, devido a sua alta carga iônica, esse efluente tem efeito negativo no tratamento biológico (MATA *et al.*, 2019). Em estudo desenvolvido por esses autores, concluiu-se que o LCPE possui alto potencial de inibição da atividade dos microrganismos e, na proporção de 0,6%, foi observada a paralisação completa da atividade microbiana. Portanto, o tratamento separado ou uso alternativo desta corrente líquida em outros processos pode ser uma alternativa interessante. Seus elevados teores de potássio e sódio motivam estudos quanto à sua viabilidade como fonte de agentes químicos para a ativação dos carvões produzidos a partir de lodo. Essa linha de reaproveitamento do

LCPE pode reduzir o custo de produção de carvão ativado relacionado à aquisição de agentes químicos e evitar a geração de efluentes associada à etapa de ativação química dos carvões. Tanto o lodo biológico quanto o LCPE são subprodutos problemáticos das fábricas de polpa celulósica. Por meio da produção de carvão ativado, a valorização de ambos com foco na transformação de resíduos em recursos pode ser alcançada.

Em relação à qualidade de seus efluentes finais, as indústrias realizam o tratamento de seus efluentes por meio das estações de tratamento, que são responsáveis por reduzir o teor de contaminantes de maneira que os padrões de qualidade ambiental estabelecidos pela legislação ambiental sejam atendidos. Usualmente, as indústrias empregam o tratamento primário seguido de tratamento secundário (ou biológico). Os sistemas biológicos aeróbios são os mais difundidos entre as fábricas do setor, destacando-se o sistema de lodos ativados. O tratamento secundário é, normalmente, suficiente para atendimento dos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação ambiental. No entanto, os efluentes finais ainda apresentam elevada carga orgânica recalcitrante e cor. Assim, tornar os efluentes finais ambientalmente mais seguros representa um fator de interesse por parte das indústrias.

A adsorção consiste em um dos métodos mais eficientes utilizados no tratamento terciário de águas residuárias. No processo de adsorção, o sólido adsorvente concentra em sua superfície certas substâncias existentes no meio líquido, possibilitando sua remoção. Os adsorventes consistem em partículas porosas com elevada área superficial específica, sendo o carvão ativado um adsorvente eficiente para remoção de diversos contaminantes devido à sua elevada área superficial e, conseqüentemente, elevada capacidade de adsorção. Assim, a conversão do lodo biológico em carvão ativado, além de reduzir problemas ambientais associados à disposição do resíduo, pode ser utilizado para melhorar a qualidade do efluente final ao ser utilizado em um tratamento terciário.

Este trabalho consistiu em investigar a valorização de subprodutos da indústria de polpa celulósica por meio da produção de carvão ativado. Diferentes parâmetros de carbonização do lodo biológico e de agentes ativantes, entre eles o efluente da lixiviação das cinzas, foram utilizados. Após a produção do carvão ativado a base de lodo biológico, investigou-se sua aplicabilidade por meio de estudo das propriedades adsorptivas dos mesmos, empregando-se testes de adsorção com corantes e efluente de indústria de papel reciclado. Investigou-se também a regeneração térmica do material adsorvente produzido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi investigar e avaliar a aplicação de carvão produzido a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica, ativado com diferentes agentes ativantes, sobretudo o lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático (LCPE).

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Produzir e caracterizar carvões ativados utilizando-se lodo biológico de indústria de polpa celulósica como material precursor;
- Avaliar a utilização do LCPE da caldeira de recuperação de indústria de polpa celulósica na etapa de ativação do carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica;
- Analisar o comportamento adsorptivo dos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica, em termos de cinética e equilíbrio de adsorção, por meio de testes de adsorção em batelada, utilizando-se efluente sintético com corantes e efluente industrial;
- Avaliar o efeito da regeneração do carvão ativado derivado de lodo biológico nas propriedades finais de um efluente industrial.

3 ETAPAS DA PESQUISA

Esta pesquisa foi apresentada neste trabalho na forma de capítulos.

O capítulo 1 consiste em uma revisão de literatura dos assuntos pertinentes ao estudo desenvolvido. Neste capítulo serão apresentados trabalhos encontrados na literatura envolvendo a utilização de lodo biológico de indústria de polpa celulósica como material precursor na produção de carvão ativado e suas aplicações.

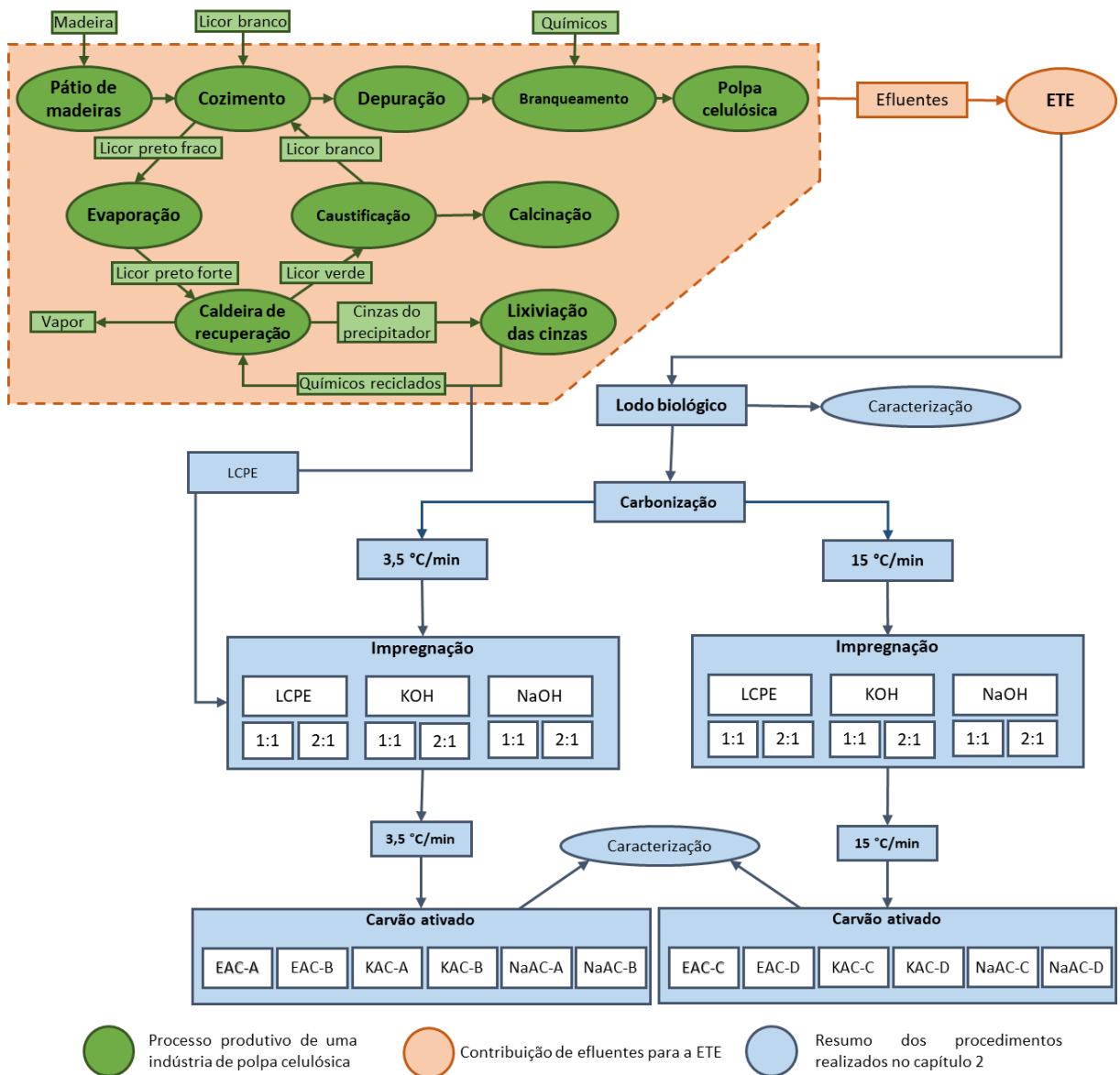
O capítulo 2 apresenta os procedimentos de produção e caracterização de carvões ativados derivados de lodo biológico de indústria de polpa celulósica. O resumo esquemático da origem e utilização dos materiais utilizados para produção dos carvões ativados está

apresentado na Figura 0.1, bem como as etapas do processo produtivo de uma indústria de polpa celulósica.

O capítulo 3 apresenta um estudo da aplicabilidade dos carvões ativados produzidos com características estatisticamente mais promissoras (em termos de área superficial) no tratamento de efluente de indústria de papel reciclado.

O capítulo 4 consiste no estudo das propriedades adsorptivas dos carvões ativados derivados de lodo biológico de indústria de polpa celulósica quando empregados na adsorção de corantes.

Figura 0.1 - Resumo esquemático da origem dos materiais utilizados e parâmetros de produção de carvão ativado produzido a partir de lodo biológico



O capítulo 5 apresenta um estudo de adsorção em carvão ativado derivado de lodo biológico como tratamento terciário de efluente industrial, combinado com sedimentação ou filtração por membranas. Posteriormente, uma avaliação da influência da regeneração do carvão ativado nas propriedades do efluente final foi investigada.

Finalmente, as conclusões gerais e considerações finais serão apresentadas.

CAPÍTULO 1: Revisão de literatura

1 INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA

O setor de polpa celulósica e papel é composto por dois segmentos industriais que possuem processos produtivos distintos e com diferentes finalidades. O segmento de celulose produz diferentes tipos de polpas celulósicas, ressaltando-se a polpa produzida pelo processo sulfato ou kraft, o mais utilizado no mundo. O segmento de papel é responsável pela produção de diversos produtos, sendo os papéis para impressão e escrita, de embalagens e para fins sanitários seus principais produtos (ABDI, 2012).

Em 2018, o Brasil ocupava o segundo lugar dentre os maiores produtores de polpa celulósica no mundo, com produção de 21,1 milhões de toneladas, inferior aos Estados Unidos, que apresentaram uma produção de 48,3 milhões de toneladas. Do montante produzido no Brasil, 30% foi destinado ao mercado doméstico e 70% à exportação (IBÁ, 2019).

1.1 Processo produtivo de polpa celulósica sulfato ou kraft

No Brasil, são utilizadas madeiras oriundas principalmente dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* na produção de polpa celulósica (IBÁ, 2019). Da madeira extraem-se as fibras, utilizadas como matéria-prima para obtenção da celulose, um composto químico natural presente nos vegetais e um dos principais componentes de suas células.

As fibras de celulose e hemiceluloses constituintes da madeira encontram-se em múltiplas camadas ligadas por forças interfibrilares e pela lignina. O processo de polpação tem como finalidade a separação das fibras da madeira por meio de utilização de energia química e/ou mecânica (ABTCP, 2009). A obtenção da polpa pode ser por processos de alto rendimento (processos termomecânicos) ou processos químicos. A maioria das fábricas de polpa celulósica no Brasil e no mundo produzem polpa por meio do processo químico kraft (FRACARO, 2012).

A Figura 1.1 apresenta um fluxograma das etapas de uma fábrica de polpa celulósica. O preparo da madeira inicia-se no pátio de madeiras, onde as toras são recebidas e armazenadas. Com o objetivo de maior eficiência nas etapas posteriores, a madeira é descascada e picada mecanicamente até a formação de cavacos. O tamanho dos cavacos é fundamental para melhor penetração do licor branco na etapa de cozimento da madeira. As cascas e demais resíduos

em relação ao caráter ácido e alcalino. A maior contribuição da carga orgânica do efluente final da fábrica de polpa celulósica provém do branqueamento. Moléculas de fragmentos de lignina e carboidratos são os principais contaminantes orgânicos deste efluente, enquanto os cloretos representam a maior parcela dos inorgânicos. Depois de branqueada, a polpa é seca nas máquinas de secagem e embalada. Em usinas integradas de polpa celulósica e papel, a polpa celulósica produzida é diretamente bombeada para a produção de papel (ABDI, 2012).

1.2 Lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático (LCPE)

No processo de recuperação, o licor preto passa por uma etapa de concentração por meio de evaporadores, é incinerado na caldeira de recuperação e, em seguida, caustificado. O licor negro concentrado da planta de evaporação é pulverizado na caldeira de recuperação e queimado, levando à redução do sulfato de sódio (Na_2SO_4) a Na_2S . O enxofre inorgânico e sódio podem ser recuperados na forma de um fundido contendo principalmente Na_2S e carbonato de sódio (Na_2CO_3). O fundido é dissolvido em água antes de ser enviado para a etapa de caustificação, onde o Na_2CO_3 é convertido em NaOH (LARSSON, 2012). O processo de queima na caldeira de recuperação gera quantidade significativa de emissões atmosféricas na forma de material particulado, cujo controle é feito por precipitadores eletrostáticos.

A madeira do processo kraft apresenta compostos que contêm cloreto e potássio. Estes compostos apresentam alta volatilidade em elevadas temperaturas, por conseguinte, volatilizam na caldeira de recuperação, sendo liberados juntamente aos gases de combustão do licor preto para o equipamento de controle de poluição atmosférica (FASSONI *et al.*, 2015). Segundo Larsson (2012), as cinzas provenientes deste equipamento são ricas em íons de sódio, sulfato, potássio, cloreto e carbonato que formam principalmente Na_2SO_4 , cloreto de sódio (NaCl), Na_2CO_3 , sulfato de potássio (K_2SO_4), cloreto de potássio (KCl) e carbonato de potássio (K_2CO_3). A Tabela 1.1 apresenta a composição das cinzas de precipitadores eletrostáticos oriundas de diferentes indústrias.

Tabela 1.1– Composição das cinzas do precipitador eletrostático de três diferentes indústrias de polpa celulósica

Fábrica	Composição (%)				
	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Cl^-	CO_3^{2-}
1	62,08	29,68	4,73	3,64	0,23
2	41,64	34,07	2,97	3,79	17,52
3	30,12	34,21	5,19	4,38	26,10

Fonte: Larsson (2012).

Para viabilização econômica do processo kraft, o Na_2SO_4 deve retornar para o processo de recuperação do licor de cozimento, reduzindo a quantidade de novos produtos químicos utilizados. O cloreto e potássio não podem retornar por serem prejudiciais ao processo, mesmo em pequenas quantidades no licor preto, e contribuem para a formação de incrustações severas dos tubos de transferência de calor em caldeiras de recuperação (GONÇALVES *et al.*, 2008).

A lixiviação da cinza do precipitador eletrostático (*Ash leaching*) reduz a concentração de cloreto e de potássio e permite a recuperação do Na_2SO_4 . O sistema de lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático baseia-se nas diferenças de solubilidade dos diferentes compostos com a finalidade de separá-los. O processo baseia-se no fato de que NaCl e KCl são mais solúveis em água do que o Na_2SO_4 . A cinza é misturada com água morna num tanque de lixiviação, fazendo com que a maior parte do cloreto e do potássio fique dissolvida, enquanto a parte principal de Na_2SO_4 permanece na fase sólida. Segundo Larsson (2012), não é possível obter a máxima remoção de cloreto e de potássio e, ao mesmo tempo, a recuperação máxima de Na_2SO_4 . Uma parte do efluente de lixiviação, rico em cloreto e potássio, é então devolvida ao tanque de lixiviação e a parte restante deve ser tratada antes de ser lançada no curso d'água. A Figura 1.2 apresenta um fluxograma simplificado das etapas da lixiviação das cinzas.

Figura 1.2 – Fluxograma simplificado das etapas da lixiviação das cinzas, compostos obtidos e destino do lixiviado e Na_2SO_4 recuperado



Fonte: Adaptado de Larsson (2012).

Ao se misturar o efluente gerado no processo de lixiviação das cinzas com o afluente da estação de tratamento da unidade fabril, o tratamento biológico é prejudicado devido à alta carga iônica. Estudo desenvolvido por Mata *et al.* (2019) concluiu que o lixiviado possui um alto potencial de inibição de atividades dos microrganismos, sendo que, na proporção de 0,6% observou-se a completa paralisação da atividade microbiana. Assim, o tratamento separado ou utilização desta corrente líquida, que apresenta baixa vazão em relação ao efluente total gerado

(aproximadamente 0,025% em volume), em outros processos pode ser uma alternativa ambiental vantajosa às fábricas.

1.3 Geração de lodo biológico

O alto consumo de água é característica das atividades desenvolvidas em fábricas de polpa celulósica, acarretando na geração de grandes volumes de efluentes líquidos nas diversas etapas do processo produtivo, em especial na etapa de branqueamento. Uma indústria de polpa celulósica e papel gera entre 1,5 a 60 m³ de efluente por tonelada de papel produzido (ADHIKARI e BHATTACHARYYA, 2015).

Os efluentes são normalmente tratados por uma sequência de três etapas de tratamento: preliminar, primária e secundária. A etapa terciária é raramente empregada devido ao atendimento da legislação com o tratamento secundário. Durante o tratamento dos efluentes, ocorre geração de uma elevada quantidade de lodo, tanto na etapa primária quanto na secundária (processo biológico), sendo que a disposição final deste resíduo tem sido um dos principais desafios das fábricas. Em média, para cada tonelada de papel produzido, gera-se um total de 40 – 50 kg de lodo (base seca), sendo 70% do montante representado pelo lodo primário e 30% pelo lodo biológico (BAJPAI, 2015).

Com o objetivo de remover os sólidos sedimentáveis do efluente bruto, cuja composição é predominada por fibras, a maioria das estações de tratamento de efluentes contam com um decantador primário antes da etapa de tratamento biológico. Essa unidade consiste no tratamento primário e apresenta dimensões ideais que proporcionam a sedimentação do material em suspensão, que fica acumulado na camada inferior do tanque. Periodicamente deve-se remover este material, denominado por lodo primário. Devido à baixa qualidade das fibras acumuladas, as mesmas não retornam à etapa de branqueamento e sua destinação usual são aterros, queima ou fábricas de papéis reciclados, onde são utilizadas como matéria-prima do processo.

Na etapa secundária de tratamento ocorre a produção do lodo biológico. Esse lodo consiste na biomassa que cresce devido ao consumo do substrato orgânico solúvel fornecido pelo efluente pós-decantador primário. Nas fábricas de polpa celulósica, emprega-se normalmente o processo aeróbio na etapa secundária do tratamento, principalmente o processo de lodos ativados. Nesta etapa, grande quantidade de lodo biológico é gerada e deve ser removida. Caso a biomassa não seja removida, ela tende a acumular no sistema, podendo

eventualmente sair junto ao efluente final, deteriorando a sua qualidade em termos de sólidos em suspensão e matéria orgânica (VON SPERLING, 1996).

2 REMOÇÃO DE COMPOSTOS POR ADSORÇÃO

A adsorção consiste em um fenômeno físico-químico de transferência de massa, que estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a sua separação (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A espécie que se acumula na superfície do material é denominada adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é denominada de adsorvente ou adsorbente. O fenômeno inverso, ou seja, a remoção do adsorvato a partir da superfície do adsorvente, é chamada de dessorção.

A migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção (MASEL, 1996). Por isso, os adsorventes são geralmente sólidos porosos com elevada área superficial.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente por meio de diversos tipos de forças químicas, como ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças Van der Waals. A relação entre as forças exercidas pela superfície sobre as moléculas adsorvidas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas influenciará no tempo que a molécula de adsorvato ficará ligada à superfície do adsorvente (HOMEM, 2001).

A adsorção pode ser unimolecular ou monomolecular (quando ocorre em uma única camada de moléculas) ou multimolecular (quando ocorre em diversas camadas de moléculas), na qual existe interação de atração entre a molécula adsorvida e a que está no meio fluido (CIOLA, 1981). O processo de adsorção é muitas vezes reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, ou pH, pode provocar a remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST *et al.*, 1982).

Existem basicamente dois tipos de adsorção, que dependem da natureza das forças envolvidas no processo: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca. Já a adsorção química envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas de adsorvente e adsorvato,

resultando em uma ligação química e, portanto, mais forte que no caso da adsorção física (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção química é altamente específica, sendo necessário que a superfície sólida possua sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvente. Assim, nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar aos sítios ativo. Diferentemente da adsorção química, a adsorção física é inespecífica (NASCIMENTO *et al.*, 2014), podendo ocorrer em toda a superfície adsorvente.

A energia produzida na adsorção física é da ordem de uma condensação/ vaporização, em geral, abaixo de 10 kcal/mol (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Este tipo de adsorção é sempre exotérmica e reversível. Como não ocorre formação de ligação química na adsorção, a natureza química do adsorvato não é alterada. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, exceto se ocorrer difusão através da estrutura porosa. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal/mol (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Uma peculiaridade da adsorção física é a possibilidade de ocorrer várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980).

De maneira resumida, as diferenças entre adsorção física e química são apresentadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2– Comparação entre os processos de adsorção física e adsorção química

Adsorção física	Adsorção química
Forças Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20kJ/mol	Calor de adsorção superior a 20Kj/mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende do adsorvato e do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Energia de ativação baixa	Energia de ativação elevada
Adsorção pode ocorrer em multicamadas	Adsorção somente em monocamada

Fonte: Bruch, Cole e Zaremba (2007); Do (1998); Masel (1996).

Os processos de separação por adsorção baseiam-se em três mecanismos distintos: o estérico, os de equilíbrio e os cinéticos. No mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem ou excluem a entrada de determinadas moléculas. No mecanismo de equilíbrio, têm-se a habilidade dos sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos preferencialmente a outros compostos. O mecanismo cinético baseia-se nas diferentes difusividades das variadas espécies nos poros adsorvente (DO, 1998).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, é um processo que depende de vários fatores, tais como: características do adsorvato (área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície, entre outros), características do adsorvente (tamanho da molécula, solubilidade, acidez/basicidade, entre outros) e condições operacionais (temperatura, pH e natureza do solvente) (COONEY, 1998).

2.1 Equilíbrio de adsorção

Quando um adsorvato entra em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Neste estágio, denominado equilíbrio de adsorção, determina-se a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Este estado de equilíbrio consiste na igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente. Ou seja, no equilíbrio, a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas sim, as suas velocidades são iguais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Gráficos envolvendo q_e *versus* C_e , podem ser obtidos a partir de dados experimentais. Aplicando-se modelagem com equações de isotermas, a relação q_e *versus* C_e pode ser expressa matematicamente, e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente pode ser calculada (COONEY, 1998). A isoterma de adsorção consiste na relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes, a uma dada temperatura. A partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de carvão necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio.

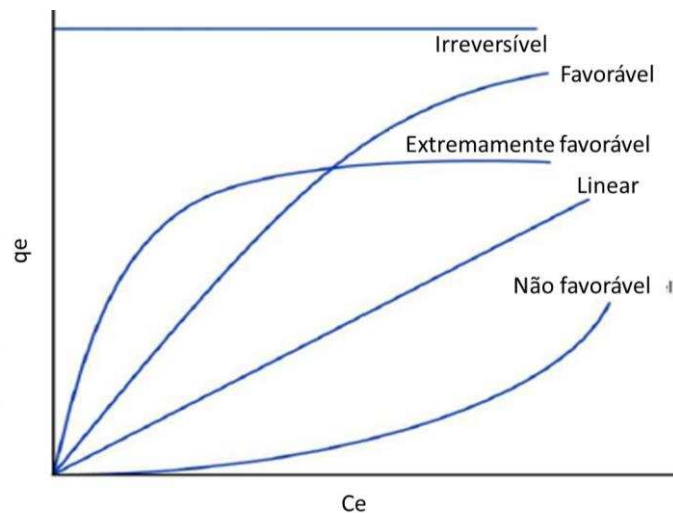
Para a obtenção de uma isoterma de adsorção, deve-se colocar uma massa do adsorvente em contato com determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas do adsorvato. Após atingir o equilíbrio, obtém-se a concentração final do adsorvato na solução em equilíbrio. Para a obtenção dos valores de capacidade de adsorção deve-se realizar um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução (Equação 1.1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1.1)$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção; C_0 é a concentração inicial do adsorvato; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio; V é o volume da solução (L); e m é a massa do adsorvente.

As isotermas podem apresentar diferentes formas, conforme apresentado na Figura 1.3, a partir das quais pode-se obter informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

Figura 1.3 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Viana (2013) adaptado de Cussler (1997).

Conforme apresentado na Figura 1.3, a isoterma irreversível mostra que a quantidade de adsorvato retida independe da concentração de equilíbrio. As isotermas favorável e extremamente favorável indicam que ocorre uma alta remoção do adsorvato em baixa concentração de equilíbrio do adsorvato. A isoterma linear mostra que a massa de adsorvente retida por unidade de massa de adsorvato é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma desfavorável revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio. De forma geral, isotermas com curvatura descendente são consideradas favoráveis, enquanto aquelas com curvatura ascendente, desfavoráveis.

Muitas equações foram propostas para obter-se a representação matemática dos dados experimentais de q_e e C_e . As equações de Langmuir e Freundlich são as mais comumente utilizadas devido ao fato de prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.2 Cinética de adsorção

Cinética de adsorção consiste na taxa de remoção do adsorvato da fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos poros até as regiões mais interiores do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Esta taxa depende das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução.

Os modelos cinéticos utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção empregados com maior frequência são os de primeira ordem e o de segunda ordem (ROCHA *et al.*, 2006).

3 CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é um material carbonáceo que possui estrutura porosa bem desenvolvida e grande área superficial específica interna. É constituído principalmente de carbono (87 a 97%), mas também apresenta oxigênio, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e outros elementos em sua composição, dependendo do material precursor utilizado. Carvões ativados possuem habilidade de adsorver várias substâncias, tanto na fase gasosa quanto na líquida, tornando este material um dos adsorventes mais populares. Apresentam volume de poros superior a $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ e área superficial específica maior que $400 \text{ m}^2/\text{g}$, muitas vezes alcançando $1000\text{-}2500 \text{ m}^2/\text{g}$ (BANDOSZ, 2006).

O grande interesse dos diversos setores econômicos no carvão ativado se deve às variadas aplicações dos carvões ativados. As aplicações na remoção de compostos de soluções aquosas e gasosas são diversas, conforme relatado na literatura: remoção de metais pesados como íons de cobre (RIO *et al.*, 2005; SEREDYCH e BANDOSZ, 2006), mercúrio (KADIRVELU *et al.*, 2000), chumbo (MOHAMMADI *et al.*, 2010) e ferro (MÉNDEZ *et al.*, 2005), adsorção de corantes (UTOMO *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013), remoção de fenol (GUPTA e GARG, 2015; RIO *et al.*, 2005), remoção de resíduos de paracetamol e ibuprofeno em efluentes hospitalares (MESTRE *et al.*, 2011), purificação de glicerol bruto (HUNSOM e AUTTHANIT, 2013), dessulfurização de dibenzotiofeno (NUNTHAPRECHACHAN, PENG PANICH e HUNSOM, 2013), adsorção de formaldeído (WEN *et al.*, 2011), entre outros.

A produção de carvões ativados é realizada pela combustão parcial e decomposição térmica do material precursor, seguida pela ativação, que pode ser física ou química. Os principais precursores utilizados mundialmente para produção de carvão ativado são o carvão vegetal, a casca de coco e a madeira (BANDOSZ, 2006). A qualidade do produto final será determinada pela taxa de aquecimento, temperatura final e natureza do material precursor. O processo de ativação visa o aumento da área superficial e é etapa fundamental devido à retirada de componentes orgânicos que possam obstruir os poros (ROCHA *et al.*, 2006).

3.1 Carbonização

A carbonização ocorre em temperatura acima de 400°C, sob atmosfera inerte. O produto final é composto por elementos minerais e um esqueleto carbonizado com massa fixa de carbono e área específica pequena, devido à estrutura porosa pouco desenvolvida (EL-SHEIK *et al.*, 2004). Neste processo, o material precursor perde constituintes como nitrogênio, oxigênio, hidrogênio (que escapam como produtos voláteis) e moléculas orgânicas de diferentes tamanhos (álcoois, ácidos, cetonas, etc). Os átomos de carbono se recompõem, formando lâminas que possuem disposição irregular, deixando interstícios livres entre elas que formam a microporosidade (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

3.2 Ativação física

A ativação física consiste na reação do carvão com gases, como dióxido de carbono (CO₂), vapor (H₂O), ar atmosférico ou uma combinação desses, em temperaturas entre 600 e 1000 °C. A eliminação dos átomos mais reativos, ou insaturados, se dá pela sua reação com o gás (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 2004). De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro bastante fina, tornando o carvão ativado fisicamente apropriado para o uso em processo de adsorção de gases (SOARES, 2001).

3.3 Ativação química

Na ativação química, o material precursor é impregnado com um agente ativante, que pode ser o ácido fosfórico (H₃PO₄), cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido sulfúrico (H₂SO₄), NaOH, KOH, entre outros, antes ou após a carbonização, que pode ser entre 400 e 700 °C (GUO e

ROCKSTRAW, 2007; RADHIKA e PALANIVELU, 2006). A ativação química gera carvões com poros maiores, sendo mais adequada para produção de carvões ativados com aplicações de adsorção na fase líquida (SOARES, 2001).

A ativação química promove reações químicas na matriz de carbono que, por sua vez, promovem alterações físicas no material precursor por favorecer a criação dos poros e, algumas vezes, seu alargamento, aumentando a área superficial interna e o volume de poros. O processo de ativação química pode modificar as características químicas de superfície do carvão ativado, alterando sua afinidade por adsorvatos específicos. A proporção entre o agente químico e o material precursor é a variável que mais influencia no processo de ativação (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 2004).

As vantagens da ativação química em relação à ativação física são: menor temperatura de carbonização, a carbonização e ativação podem ocorrer em somente uma etapa, alto rendimento, área superficial maior e melhor desenvolvimento da porosidade (LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO, 2003). Dentre as desvantagens estão: corrosividade do processo, necessidade de lavagem após a carbonização, maior custo devido à utilização de reagentes (TENG, LIN e TENG, 1998) e geração de efluente contendo reagentes que deve ser devidamente tratado.

3.4 Características físicas e químicas dos carvões ativados

Em relação às características físicas, um carvão ativado eficaz deve ter uma elevada área superficial e tamanho adequado de poro (para prender a espécie desejada). A estrutura porosa do carvão ativado é constituída basicamente de uma base grafítica, na qual os vértices e as bordas podem acomodar pequenas quantidades de diferentes heteroátomos, que se apresentam como grupos funcionais. Carvões ativados também apresentam quantidades variadas de cinzas, que dependem da natureza do material precursor. A estrutura porosa pode ser a principal propriedade física de caracterização dos carvões ativados e pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos ligadas entre si, com espaços vazios (poros) de dimensões variadas entre as camadas (BANDOSZ, 2006).

A evolução da estrutura porosa é importante para o desenvolvimento da área superficial, já que a maior parte da mesma é atribuída aos microporos (LU *et al.*, 1995). A porosidade é constituída de poros com diferentes tamanhos que, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), pode ser classificada em três principais grupos: macroporos

(diâmetro maior do que 50 nanômetros), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nanômetros) e microporos (diâmetro menor que 2 nanômetros) (IUPAC, 1982).

Os microporos proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas e são responsáveis pela maior parte da área superficial. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes (como os corantes) e são responsáveis pela maior parte da área superficial dos carvões impregnados com produtos químicos. A contribuição dos macroporos para a adsorção é considerada sem importância e sua função é permitir a passagem do adsorbato da superfície para os poros menores (FERNANDES, 2008).

A análise mais usual para determinação da área superficial de carvões é pelo método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), sendo que carvões ativados comerciais tipicamente possuem área superficial BET entre 400 e 1500 m².g⁻¹ (ROZADA *et al.*, 2003). Outros métodos são utilizados, como o número de iodo. De acordo com a *American Society for Testing Materials* (ASTM) (1980), o número de iodo de carvões ativados deve ser de 600 a 1400 mgI₂.g⁻¹.

A capacidade adsorptiva de carvões ativados não é influenciada somente por suas propriedades texturais, mas também por sua química de superfície. A química de superfície é atribuída à elétrons não pareados de alguns grupos funcionais que influenciam a força de atração entre adsorbato e adsorvente (ROZADA *et al.*, 2003). Átomos de carbono localizados na superfície do carvão ativado são insaturados, possuindo assim elétrons não pareados que podem se ligar a heteroátomos, dando origem a grupos de superfície (BANDOSZ, 2006).

A importância dos grupos de superfície deve-se aos efeitos decorrentes de sua presença (ou ausência) na interação dos carvões com diferentes adsorvatos. O primeiro efeito é a modificação do caráter hidrofóbico/hidrofílico do carvão, no qual a presença de grupos polares contendo oxigênio aumentam a hidrofiliabilidade, já que moléculas de água podem formar ligações de hidrogênio com átomos de oxigênio na superfície do carvão. O segundo efeito é a influência que os grupos de superfície exercem nas características ácidas ou básicas dos carvões. Carvões ativados são naturalmente anfotéricos, ou seja, possuem sítios ácidos e básicos coexistindo em sua superfície (BANDOSZ, 2006).

A carga de superfície dos carvões ativados deve ser preferencialmente oposta àquela do adsorbato (substância a ser adsorvida). Um adsorbato com mesma carga eletrostática que a da superfície do carvão será repulsado (impedindo a adsorção) enquanto um adsorbato com carga diferente irá aumentar a atração, realçando a adsorção (FERNANDES, 2008).

3.5 Lodo biológico de indústria de polpa celulósica e papel como material precursor para produção de carvão ativado

O lodo é um subproduto de natureza carbonácea e a sua conversão em adsorventes consiste em uma via promissora, não apenas por resolver o problema de poluição secundária causada pela disposição ou destinação inadequadas, mas também por permitir o seu reuso (XU, YANG e SPINOSA, 2015). A maioria dos estudos encontrados na literatura utilizam lodos biológicos provenientes do tratamento de esgotos (DEVI e SAROHA, 2017; HADI et al., 2015; SMITH et al., 2009; XU, YANG e SPINOSA, 2015).

Lodo biológico procedente do tratamento de esgoto sanitário e de efluentes industriais contém quantidade significativa de voláteis, parâmetro que indica o teor de matéria orgânica e, assim, de carbono. Os voláteis são liberados durante a carbonização a altas temperaturas, em um processo no qual uma estrutura porosa é formada no carvão. Por outro lado, o teor de cinzas presente no lodo biológico pode ser composto por materiais como quartzo (SiO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3) e calcita (CaCO_3) (MARTIN *et al.*, 2003) e é interessante que o seu valor, em carvões ativados, seja mínimo, devido à interferência no comportamento adsorptivo.

Segundo Jaria et al. (2017), lodos primário e secundário de diferentes fábricas de polpa celulósica e papel, com diferentes processos de operação, originam carvões ativados com características distintas. Além das características do material precursor, os parâmetros de produção dos carvões ativados influenciam em suas características finais.

A Tabela 1.3 apresenta trabalhos que utilizaram o processo de ativação física para produção de adsorventes a partir de lodo de indústria de polpa celulósica e papel. Li *et al.* (2011a,b) utilizaram lavagem ácida como pós-tratamento, no entanto, não obtiveram aumento da área superficial empregando esta etapa. Hojamberdiev *et al.* (2008) variaram as temperaturas de carbonização e ativação, mesmo assim os autores obtiveram uma área superficial reduzida. Não foram encontrados na literatura outros trabalhos abordando a utilização de ativação física na produção de carvões ativados a partir de lodo de indústrias de polpa celulósica e papel.

Tabela 1.3 – Parâmetros de carbonização e ativação física para produção de carvão ativado a partir de lodo de indústria de polpa celulósica e papel

Carbonização		Agente ativante	Ativação física		AS (m^2/g)	Referência
Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)		Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)		
300	60	Vapor	850	40	135	Li <i>et al.</i> (2011a)
450	50	Vapor	800	60	280	Li <i>et al.</i> (2011b)
600-900	360	Vapor	600-900	-	70	Hojamberdiev <i>et al.</i> (2008)

Temp = temperatura; AS = área superficial.

A Tabela 1.4 apresenta os parâmetros utilizados em estudos envolvendo a utilização de lodo de indústrias de polpa celulósica e papel na produção de carvões ativados quimicamente.

Conforme Smith *et al.* (2009), KOH consiste no reagente mais efetivo para ativação de carvões produzidos a partir de lodo biológico. Sua eficácia é resultado dos numerosos estágios envolvidos nas reações do reagente com materiais carbonáceos, o que acarreta em elevado desenvolvimento poroso e superficial. Os estudos que utilizaram KOH, apresentados na Tabela 1.4, não obtiveram as maiores áreas superficiais. No entanto, a proporção de agente ativante utilizada nos trabalhos que obtiveram as maiores áreas superficiais ($ZnCl_2$) foi consideravelmente superior aos que utilizaram KOH.

Tabela 1.4– Parâmetros de carbonização e ativação química para produção de carvão ativado a partir de lodo de indústria de polpa celulósica e papel

Carbonização		Ag. ativante e proporção*	Ativação química		AS (m ² /g)	Referência
Temp (°C)	Tempo (min)		Temp (°C)	Tempo (min)		
-	-	ZnCl ₂ 2,5:1	800	120	1249	Khalili <i>et al.</i> (2000)
-	-	ZnCl ₂ 3:1	750	120	996	Khalili, Jain e Arastoopour (2000)
-	-	ZnCl ₂ 3,5:1	800	120	1092	Khalili <i>et al.</i> (2002)
-	-	ZnCl ₂ 3,5:1	800	120	1050 - 1705	Sandí <i>et al.</i> (2003)
400	60	KOH 1:1	700	90	900	Kang, Park e Rim (2006)
-	-	ZnCl ₂ 1:1			592	
-	-	KOH 1:1	800	10	115	Jaria <i>et al.</i> (2015)
-	-	NaOH 1:1			60	

Temp = temperatura; AS = área superficial; * = agente ativante : carvão ativado, em massa.

De acordo com Smith *et al.* (2009), $ZnCl_2$ é o terceiro agente ativante mais efetivo em relação à área superficial em carvões produzidos a partir de lodo. Os lodos de indústria de papel utilizados por Khalili *et al.* (2000) e Sandí *et al.* (2003) originaram os carvões ativados com as maiores áreas superficiais, provavelmente devido ao menor teor de cinzas do material precursor e ao pós-tratamento por ativação física utilizado pelos autores.

3.5.1 Aplicações de carvão ativado produzido a partir de lodos de indústria de polpa celulósica e papel

A Tabela 1.5 apresenta estudos envolvendo aplicação de carvões ativados produzidos a partir de lodos de indústria de polpa celulósica e papel na adsorção de diversos compostos.

Tabela 1.5– Adsorventes produzidos a partir de lodos de indústria de papel aplicados na remoção de diversos compostos

Material precursor	Adsorvato	Capacidade máxima de adsorção	Autores
LPD e LPV	Cu	-	Méndez <i>et al.</i> (2009)
LPD	Hg	-	Almquist e Qin (2013)
LP	Fenol	-	Khalili <i>et al.</i> (2002)
LP	Fosfato	1,701 mmol/g	Hojamberdiev <i>et al.</i> (2008)
	Azul de metileno	0,11 mmol/g	
LPP	Fluoxetina		Jaria <i>et al.</i> (2015)
LPB	Metanossulfonato de tricaína		Ferreira <i>et al.</i> (2017)
LP	Azul de metileno	119,04 mg/g	Hu e Hu (2013))
	Verm. MX-55b	65,79 mg/g	
LPD	Verde malaquita	982 mg/g	Méndez <i>et al.</i> (2009)
LP	Alar. reativo 16	178 mg/g	Auta e Hameed (2014)
	Azul de metileno		
LP	Azul de metileno	103,58 mg/g	Li <i>et al.</i> (2011a)
	Verm. reativo 24	15,68 mg/g	

LP = lodo de indústria de papel; LPD = lodo de indústria de papel descolorido; LPP = lodo primário de indústria de papel; LPB = lodo biológico de indústria de papel; LPV = lodo biológico de indústria de polpa celulósica virgem.

Dentre os compostos utilizados como adsorvatos, os corantes são os mais utilizados. Os corantes constituem um tipo de componente orgânico visível e podem ser carcinogênicos ou tóxicos para a vida aquática. São amplamente utilizados em diferentes indústrias, como a têxtil, de couro, de papel e de plástico (LI *et al.*, 2011a).

Em estudo realizado por Li *et al.* (2011a), utilizando carvão ativado produzido a partir de lodo de indústria de papel (LP) preparado por ativação física com vapor, foi observado que o sistema de coluna de adsorção montado pelos autores apresentava melhor performance com menor concentração inicial dos corantes (vermelho reativo 24 e azul de metileno), menor tamanho das partículas do carvão ativado, menor taxa de aplicação e maior quantidade do adsorvente. Os autores também observaram uma maior capacidade de adsorção do azul de metileno (corante básico). Hu e Hu (2013) avaliaram a adsorção de corantes ácido (Vermelho MX-55b) e básico (azul de metileno) em seu estudo e também obtiveram maior capacidade de adsorção do corante básico pelo carvão ativado a partir de LP.

Continuando os trabalhos de Li *et al.* (2011a), Li *et al.* (2011b) avaliaram a influência do acréscimo de cloreto de sódio (NaCl) à solução de corantes azul de metileno e vermelho reativo 24. Os autores concluíram que o tamanho das partículas do adsorvente, a quantidade de carvão ativado, o pH, a concentração do sal, o tempo de contato e a concentração inicial dos corantes influenciam na adsorção do azul de metileno e do vermelho reativo 24.

Fenol e compostos fenólicos são altamente tóxicos produzidos durante diversas operações industriais, inclusive na indústria de papel. A adsorção de fenol obtida por Khalili *et al.* (2002) utilizando carvão ativado produzido a partir de LP foi superior ao obtido utilizando-se carvão ativado comercial, sendo que este foi capaz de remover entre 65 e 70% do composto, enquanto o adsorvente derivado de lodo apresentou eficiência de adsorção de até 97%.

Hojamberdiev *et al.* (2008) obtiveram adsorvente derivado de LP com baixa área superficial (23 m²/g). No entanto, o material produzido apresentou elevada capacidade de adsorção de fosfato (2,04 mmol/g), devido aos seus altos teores de cálcio (14,8 %) e Al₂O₃ (23,4 %), explicados em termo de adsorção no componente alumina e precipitação na forma de fosfato de cálcio.

A contaminação de águas residuárias por fármacos é apontada como fonte primária de contaminação ambiental por ingredientes de farmacêuticos ativos (JELIC *et al.*, 2011). Calisto *et al.* (2014) aplicaram carvão ativado produzido a partir de lodos primário (LPP) e biológico (LPB) de indústria de papel na remoção do antidepressivo cloridrato de citalopram em solução líquida. Os resultados mostraram que o LPP apresentou maior capacidade de remoção do fármaco, coincidindo com o fato de que o carvão produzido a partir de LPP também apresentou maior área superficial do que o produzido a partir do LPB. O equilíbrio do processo foi alcançado de forma rápida, em menos de 10 minutos.

Coimbra *et al.* (2019) utilizaram o carvão ativado produzido a partir de LPP obtido por Calisto *et al.* (2014) para adsorção de diclofenaco, ácido salicílico, ibuprofeno e acetaminofeno. O equilíbrio de adsorção dos fármacos foi alcançado em 200 minutos e os resultados do equilíbrio foram adequadamente descritos pelo modelo isotérmico de Sips, com exceção do ácido salicílico, cujo melhor modelo foi o de Freundlich. A capacidade de adsorção do carvão ativado produzido a partir de LPP diminuiu da seguinte forma: diclofenaco > Ibuprofeno = acetaminofeno > ácido salicílico.

Jaria *et al.* (2015) avaliaram a adsorção de fluoxetina (antidepressivo) de efluente sintético e obtiveram capacidades de 120,4mg/g, 191,6mg/g e 136,6mg/g para os carvões derivados de lodo primário de indústria de papel (LPP) ativados quimicamente com KOH, NaOH e ZnCl₂, respectivamente. Os resultados mostraram que é possível remover o fármaco fluoxetina através de um processo de adsorção por carvão ativado produzido a partir de LPP.

Uma das etapas dos sistemas de recirculação de água em aquicultura, que permitem o tratamento da água, mantendo a sua qualidade e reduzindo a quantidade de água necessária para a produção, é a remoção de químicos terapêuticos (FERREIRA *et al.*, 2017. Ferreira *et al.*

(2016) aplicaram carvões ativados derivados de LPP e LPB na remoção dos anestésicos metanossultonato de tricaína (MS-222), benzoína e 2-fenoxietanol (2-PE), que são amplamente utilizados em sistemas de aquicultura intensiva para controlar o estresse dos peixes durante as operações de manuseio e confinamento. Os resultados de capacidade adsorptiva foram promissores para adsorção desses compostos, apesar de apresentarem valores de 4 a 8 vezes inferiores ao carvão ativado comercial. Continuando este trabalho, Ferreira *et al.* (2017) aplicaram carvão ativado a partir de LPB na adsorção do MS-222 e avaliaram a influência do tamanho das partículas do adsorvente e de parâmetros operacionais. Partículas menores produziram melhores resultados de adsorção e a temperatura e salinidade não afetaram o processo, o que torna o carvão ativado produzido promissor devido à sua versatilidade para aplicação em sistemas de recirculação de água de aquicultura.

4 CONCLUSÕES

A partir do levantamento bibliográfico apresentado neste capítulo, nota-se uma preocupação mundial com relação a destinação final dos diferentes tipos de lodos. As indústrias buscam transformar esse resíduo sólido em um produto da linha produtiva. Adotando o princípio do desenvolvimento sustentável, diversas tipologias industriais poderão preservar o meio ambiente e ao mesmo tempo ter um retorno financeiro com a adoção de medidas de reutilização do lodo.

Com relação a utilização de lodo como precursor de carvão ativado, os estudos mostram que esta alternativa foi satisfatória com relação a qualidade final do carvão ativado assim como na eficiência de remoção de componentes poluentes, como corantes, metais e fármacos.

A maioria das pesquisas foram conduzidas em países estrangeiros, o que evidencia uma lacuna sobre este tema no cenário nacional. Além disso, os trabalhos abordam a produção e aplicação em escala laboratorial, situação diferente da aplicação em escala real, que pode apresentar desafios distintos dos observados em laboratório. A disposição final do carvão ativado ainda é considerada inconveniente, fator explicado pela possibilidade de lixiviação do adsorvato e possibilidade de contaminação dos solos e lençóis freáticos. Conclui-se então que existem várias linhas de pesquisas a serem estudadas referentes à produção, utilização e disposição final do carvão ativado, podendo este ser um caminho promissor para a mitigação de aspectos ambientais.

CAPÍTULO 2: Produção de carvão a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica e sua ativação utilizando-se NaOH, KOH e lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático

1 INTRODUÇÃO

A indústria de polpa celulósica e papel consiste em um dos segmentos industriais mais importantes no mundo. O setor consome grande quantidade de água em seu processo produtivo, acarretando na geração de elevados volumes de águas residuárias. Em média, uma indústria de polpa celulósica e papel gera entre 1,5 a 60 m³ de efluente por tonelada de papel produzido (ADHIKARI e BHATTACHARYYA, 2015). Um dos subprodutos do tratamento dos efluentes consiste nos lodos primário e biológico, cujas propriedades dependem do processo produtivo e tratamento empregado. Em média, para cada tonelada de papel produzido, gera-se entre 40 – 50 kg de lodo (base seca), sendo 70% do montante representado pelo lodo primário e 30% pelo lodo biológico (BAJPAI, 2015).

As indústrias brasileiras produziram 21,1 milhões de toneladas de polpa celulósica no ano de 2018, tornando o Brasil o segundo maior produtor mundial de polpa celulósica (IBÁ, 2019). Assim, estima-se que, em 2018, foram geradas pelo setor entre 225.600 a 282.000 toneladas de lodo biológico. Considerando-se a relevância do setor para o desenvolvimento econômico, social e ambiental do País, o investimento em tecnologias e pesquisas para transformar os resíduos do processo produtivo em subproduto com valor agregado torna-se imprescindível.

O lodo proveniente do tratamento de efluentes das indústrias consistem em um resíduo semissólido de natureza predominantemente orgânica. Dentre as opções para gerenciamento do lodo produzido tem-se incineração (aproximadamente 19% do lodo é incinerado para geração de energia), aplicação no solo e disposição em aterros sanitários (JARIA *et al.*, 2017). A disposição em aterros industriais tem sido a prática mais utilizada. No entanto, quando operados de forma incorreta, causam problemas ambientais como lixiviação de contaminantes e emissão de gases de efeito estufa, além de serem onerosos para as indústrias e representam um passivo ambiental. Práticas sustentáveis devem ser desenvolvidas, envolvendo a valorização do subproduto ao utilizá-lo como matéria-prima para diferentes propósitos. Devido à natureza orgânica, o lodo biológico constitui um material precursor promissor para produção de carvão ativado. A conversão do lodo biológico em carvão ativado, além de reduzir problemas

ambientais associados à disposição inadequada do resíduo, pode também melhorar a qualidade do efluente final ao ser utilizado pela própria indústria geradora no tratamento de seus efluentes.

Por outro lado, o lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático (LCPE) da caldeira de recuperação de indústrias de polpa celulósica consiste em um efluente rico em cloreto, potássio e sódio. Em consequência da elevada condutividade elétrica, o mesmo afeta o desempenho do tratamento biológico, quando tratado juntamente aos demais efluentes da indústria (MATA *et al.*, 2019). Os elevados teores de potássio e sódio do LCPE incitam estudos quanto à sua viabilidade como fonte de agentes para ativação do carvão produzido a partir de lodo biológico.

A produção de carvão ativado envolve a carbonização do material precursor em atmosfera inerte, seguida de ativação. A proposta deste trabalho é investigar diferentes parâmetros de carbonização do lodo biológico e de agentes ativantes, entre eles o LCPE.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram produzir carvão ativado derivado de lodo biológico de indústria de polpa celulósica empregando-se NaOH, KOH e LCPE como ativantes e caracterizar os adsorventes produzidos em relação às suas propriedades físicas e químicas.

3 METODOLOGIA

3.1 Coleta do lodo biológico

O lodo biológico gerado no tratamento secundário, por processo de lodos ativados, de efluentes de uma indústria de polpa celulósica kraft, foi coletado após uma etapa de secagem. O material, conforme apresentado na Figura 2.1, foi moído com o auxílio de almofariz e pistilo e peneirado entre as granulometrias de 12 (1,68 mm) e 8 (2,38 mm) mesh. Como o objetivo deste trabalho consistiu na produção de carvão ativado granulado, esta faixa granulométrica foi estabelecida após a realização de testes preliminares de carbonização e distribuição granulométrica do carvão ativado comercial utilizado para comparação.

A caracterização do lodo biológico proveniente de indústria de polpa celulósica foi realizada através da determinação dos teores de sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo, análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG), grupos funcionais de superfície, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

Figura 2.1 – Lodo biológico seco de indústria de polpa celulósica



3.2 Coleta das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação e preparo do LCPE

As cinzas oriundas do precipitador eletrostático foram coletadas no sistema de descarte do equipamento da caldeira de recuperação de uma fábrica de polpa celulósica e armazenadas em recipiente plástico impermeável.

O lixiviado foi obtido após mistura das cinzas do precipitador eletrostático com água destilada, de forma que sua condutividade elétrica final fosse próxima de 160 mS/cm, similar ao lixiviado da planta industrial, conforme metodologia utilizada por Mata *et al.* (2019). Os resultados de caracterização do lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação são apresentados na Tabela 2.1. O preparo do lixiviado foi realizado no Laboratório de Resíduos da Indústria Florestal, do Departamento de Engenharia Florestal (DEF), da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Tabela 2.1– Caracterização do lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação

Caracterização dos parâmetros físico-químicos do lixiviado das cinzas										
Ca	Fe	Mn	Mg	Cu	K	Na	Cl	pH	DQO	C.E
(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mS/cm)
1,89	1,31	0	1,2	0,14	9590	44000	72,23	11,6	3532	160

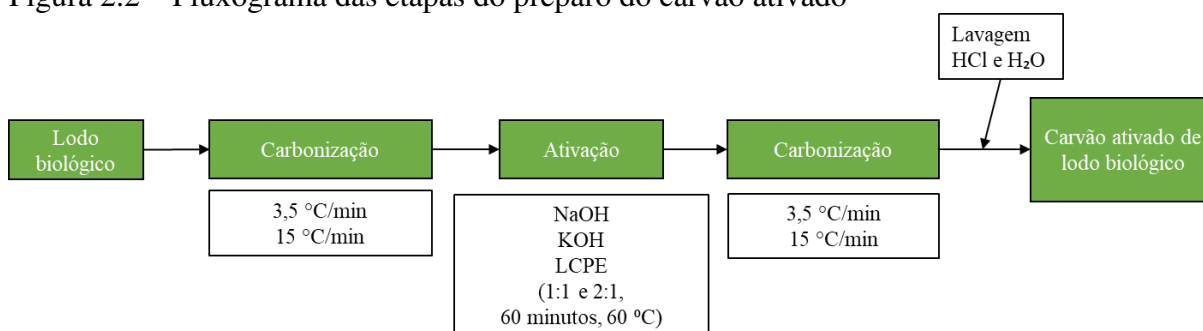
Fonte: Mata *et al.* (2019).

3.3 Produção e caracterização dos adsorventes

O preparo de carvão ativado granulado a partir de lodo biológico foi realizado em duas etapas de carbonização, com objetivo de garantir a estabilidade dos grânulos, conforme mostra

o fluxograma apresentado na Figura 2.2. Foram realizados testes preliminares empregando-se a etapa de ativação nas seguintes ordens: (1) impregnação dos grânulos de lodo biológico com o ativante e carbonização; e (2) carbonização dos grânulos de lodo biológico seguida de impregnação com o ativante e de nova carbonização. Estes testes preliminares foram realizados empregando-se NaOH como agente ativante, que consistia no reagente com maior disponibilidade em termos de quantidade. Visualmente foi possível determinar que a condição que forneceu os grânulos com melhores características foi a segunda. A ordem de carbonização e impregnação também foi analisada previamente por Jaria *et al.* (2019), que obtiveram grânulos com melhores características utilizando a carbonização em dois passos (carbonização – impregnação – carbonização), resultado de acordo com o obtido. Desta forma, optou-se por utilizar a carbonização de dois passos neste estudo.

Figura 2.2 – Fluxograma das etapas do preparo do carvão ativado



Os grânulos de lodo biológico foram aquecidos, de acordo com metodologia proposta por Gascó *et al.* (2005), em forno do tipo mufla, sob as taxas de aquecimento de 3,5 e 15 °C/min até atingirem a temperatura final de 700°C, a qual foi mantida durante 1 hora. Após atingir temperatura ambiente, os grânulos de lodo carbonizados (denominados LC3,5 e LC15) foram impregnados com NaOH, KOH ou LCPE nas proporções de 1:1 e 2:1 (massa de ativante : massa de lodo) durante 1 hora a 60 °C, e novamente carbonizados, conforme o primeiro passo.

Após a segunda etapa de carbonização, o carvão ativado granuloso foi lavado com solução de ácido clorídrico (HCl) 2M e água destilada, a fim de remover parte do material orgânico que pode obstruir os poros do adsorvente, conforme sugerido por Ros *et al.* (2006). Para este fim, os grânulos impregnados com o ativante e carbonizados foram dispostos em béquer de 1 litro e adicionou-se então a solução de HCl 2M. A mistura foi colocada sob agitação durante 1 hora. Após este tempo, os grânulos foram removidos e lavados com água destilada até apresentar pH em torno de 7. Os carvões ativados preparados a partir de lodo biológico

foram denominados conforme apresentado na Tabela 2.2. A etapa de produção dos carvões ativados foi realizada no Laboratório de Processos Biotecnológicos, do Departamento de Química e Engenharia Química (DEQ) da UFV.

Tabela 2.2 – Nomenclatura dos carvões ativados derivados de lodo biológico, de acordo com a taxa de aquecimento, agente ativante e proporção entre ativante:lodo utilizados durante a produção dos materiais

Nomenclatura	Taxa de aquecimento (°C/min)	Agente ativante	Proporção (ativante:lodo biológico)
CS_3.5	3,5	-	-
CS_15	15	-	-
NaAC-A	3,5	NaOH	1:1
NaAC-B	3,5	NaOH	2:1
NaAC-C	15	NaOH	1:1
NaAC-D	15	NaOH	2:1
KAC-A	3,5	KOH	1:1
KAC-B	3,5	KOH	2:1
KAC-C	15	KOH	1:1
KAC-D	15	KOH	2:1
EAC-A	3,5	LCPE	1:1
EAC-B	3,5	LCPE	2:1
EAC-C	15	LCPE	1:1
EAC-D	15	LCPE	2:1

O rendimento (R) dos materiais foi calculado pela diferença de massa dos materiais precursores antes ($P_{inicial}$) e após (P_{final}) a carbonização e ativação, utilizando-se a Equação 2.1. Em relação aos materiais ativados, as amostras foram pesadas após a etapa de lavagem ácida.

$$R (\%) = \frac{P_{final}}{P_{inicial}} \times 100 \quad (2.1)$$

A caracterização dos adsorventes produzidos a partir de lodo biológico proveniente de indústria de polpa celulósica foi realizada por meio da determinação de área superficial específica BET (S_{BET}), volume de poros, diâmetro de poros, número de iodo (NI), pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), grupos funcionais de superfície por meio de espectroscopia no infravermelho, MEV e EDS.

3.4 Caracterização dos materiais

3.4.1 Teores de voláteis, cinzas e carbono fixo

Os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo foram determinados de acordo com a NBR 8112 (ABNT, 1986). A análise foi realizada em triplicata, no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, do DEF – UFV.

3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A caracterização térmica do lodo biológico foi realizada por meio de análise de TGA e DTG. A análise foi realizada utilizando-se analisador Shimadzu DTG – 60H. O procedimento foi efetuado sob um fluxo de 50 cm³/min de nitrogênio (N₂), taxas de aquecimento de 3,5 e 15 °C/min e na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C. As análises foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel, do DEF – UFV.

3.4.3 Área superficial específica BET (S_{BET})

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas através de adsorção/dessorção física de N₂, utilizando-se aparelho NOVA 1200, da marca Quantachrome. As amostras foram degaseificadas a vácuo a 110 °C durante 4 horas. A área superficial específica BET (S_{BET}) foi calculada por meio da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). A distribuição do tamanho de poros e do volume de poros foram calculados pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT, JOYNER e HALENDA, 1951). As análises foram realizadas no DEQ – UFV.

3.4.4 Número de iodo (NI)

A determinação do NI dos adsorventes produzidos seguiu a norma NBR 12073 / MB – 3410 (ABNT, 1991b) e o ensaio foi realizado em triplicata. Em um frasco Erlenmeyer adicionou-se massa de carvão e 10 ml de HCl 1:5. A suspensão foi aquecida e deixada por 30 segundos em ebulição. Em seguida, adicionou-se 100 ml de solução de iodo 0,1N e agitou-se a solução vigorosamente. A amostra foi filtrada e transferida para um béquer desprezando-se os primeiros 20 ml. Titulou-se 50 ml do filtrado com uma solução de N₂S₂O₃ 0,1N até coloração

levemente amarelada. Adicionou-se então solução indicadora de amido e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Após estes procedimentos, calculou-se o número de iodo conforme indicado pela NBR 12073 / MB – 3410 (ABNT, 1991b).

3.4.5 pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH_{PCZ} foi de acordo com a metodologia proposta por Regalbuto e Robles (2004). O procedimento consistiu em adicionar 20 mg do material em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L. Após 24 horas sob agitação à temperatura ambiente, as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. Para cada adsorvente analisado foi construído um gráfico do pH final *versus* pH inicial. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial. As análises foram realizadas em triplicata, no Laboratório de Processos Biotecnológicos, do DEQ – UFV.

3.4.6 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram determinados em espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660 – IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm⁻¹. A análise foi realizada no Laboratório de Infravermelho do DEQ – UFV. Os dados foram trabalhados utilizando-se o *software* OriginPro 8.

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A caracterização morfológica do lodo biológico, do lodo carbonizado e dos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico foi realizada utilizando-se Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM-6010LA. O equipamento possui também uma microssonda de raios x para análise química das amostras através da técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física – UFV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2.3 apresenta os resultados de teores de sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo do lodo biológico proveniente de indústria de polpa celulósica, como também resultados obtidos por outros trabalhos, para fins de comparação.

Tabela 2.3 – Teores de sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo para lodos provenientes de fábricas de polpa celulósica

Tipo de lodo	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)	Referência
Lodo biológico	66,15	25,10	8,75	O autor
Lodo biológico	56,80	41,92	8,29	Li <i>et al.</i> (2011b)
Lodo primário	36,09	55,31	8,60	Coimbra <i>et al.</i> (2015)

O teor de voláteis obtido neste trabalho (66,16%) foi maior do que os obtidos na literatura para lodo biológico e lodo primário. Assim, o lodo de indústria de polpa celulósica é promissor para a produção de carvão ativado. O teor de voláteis consiste em um importante fator para a adequabilidade de um material como precursor para produção de carvão ativado (BANDOSZ, 2006), uma vez que a porosidade formada nos carvões provém da volatilização da matéria orgânica durante a carbonização.

O teor de cinzas consiste em um indicativo da matéria mineral presente no precursor e, quando elevado, pode limitar o desenvolvimento da porosidade. As cinzas podem ser oriundas de fragmentos de argilas, areias, sais, fragmentos de solos misturados à biomassa, elementos metálicos, entre outros compostos inorgânicos (RENDEIRO *et al.*, 2008). No caso do lodo biológico em geral, o teor de cinzas pode ser composto por materiais como SiO₂ e CaCO₃ (MARTIN *et al.*, 2003). Na análise de EDS, detectou-se teor relativamente elevado de Si, contribuindo assim para o teor de cinzas do lodo biológico. Comparado aos outros trabalhos, considera-se o valor de teor de cinzas obtido neste estudo (25,11%) baixo.

A caracterização termogravimétrica do lodo biológico foi realizada a fim de analisar-se o comportamento do material no decorrer da carbonização. Os resultados para as duas taxas de aquecimento (3,5 e 15 °C/min), apresentados nas figuras 2.3 e 2.4, respectivamente, mostram que o material apresenta curvas com comportamentos similares em ambas as situações.

O lodo apresenta duas perdas de massa principais, relacionadas aos picos observados nas curvas de DTG. Observa-se que a perda de água, correspondente à primeira perda de massa, ocorreu aproximadamente a uma mesma faixa de temperatura (entre 50 e 172 °C), independentemente da taxa de aquecimento aplicada. Observa-se que a perda de massa nessa

etapa decresceu com a taxa de aquecimento. Determinou-se uma perda de água de 6,35% em relação à massa residual na taxa de 3,5 °C/min e 4,35% na taxa de 15 °C/min. Adicionalmente, a decomposição do lodo biológico iniciou em 160 °C e 172 °C e finalizou em 487 e 493 °C, para as taxas de 3,5 e 15 °C/min, respectivamente. A segunda etapa apresentou picos em 298 e 317 °C para as taxas de 3,5 e 15 °C/min, respectivamente. Este estágio apresentou perdas de massa de 58,33 % e 53,36 % para as respectivas taxas analisadas. Segundo Calisto *et al.* (2014), pico nesta faixa de temperatura corresponde à decomposição da fração de matéria orgânica mais termicamente instável.

Figura 2.3 – Curvas TGA/DTG do lodo biológico de polpa celulósica, sob a taxa de aquecimento de 3,5 °C/min

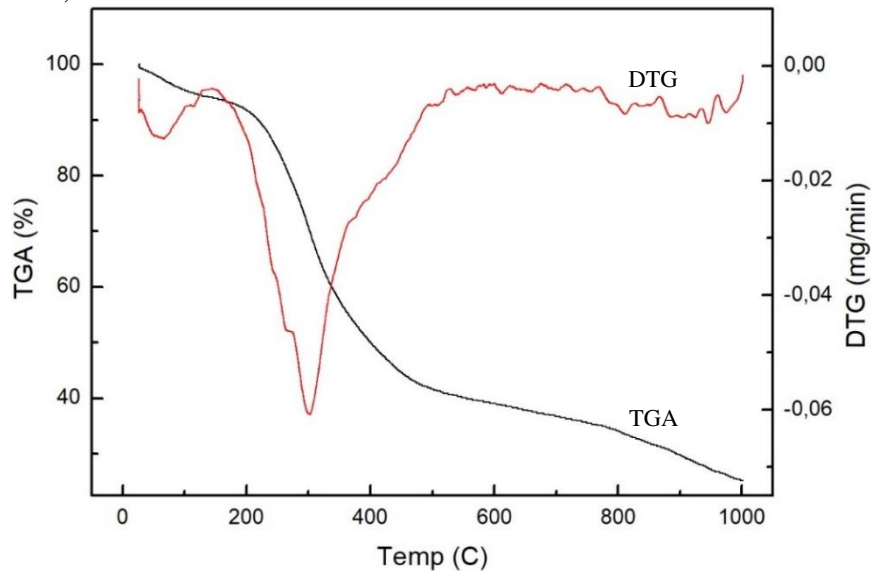
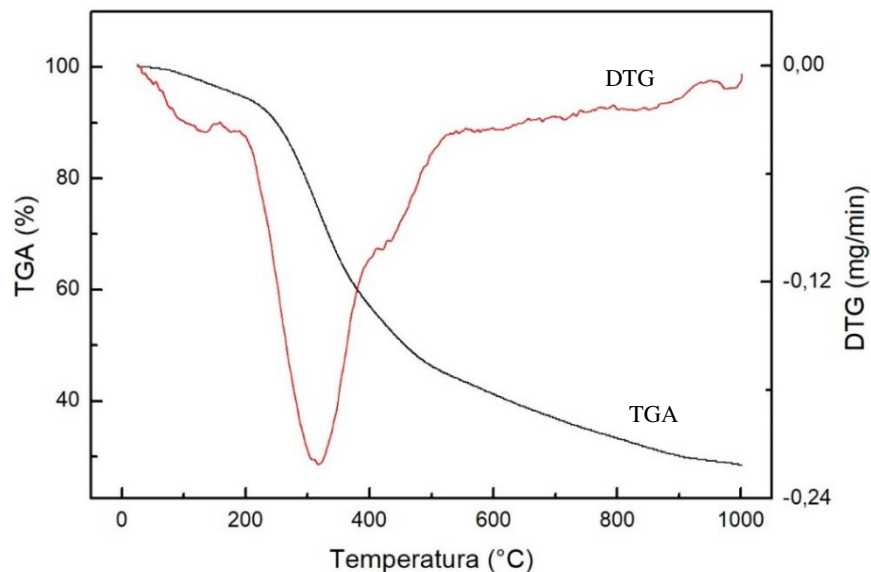


Figura 2.4 – Curvas TGA/DTG do lodo biológico de polpa celulósica, sob a taxa de aquecimento de 15 °C/min



Ambas as taxas de aquecimento apresentaram faixas de temperatura de perda de massa parecidas, com um pequeno aumento das temperaturas iniciais e finais para a taxa de 15 °C/min. A partir das curvas de DTG, apresentadas nas figuras 2.2 e 2.3, observa-se uma velocidade de degradação maior utilizando-se a taxa de aquecimento de 15 °C/min.

Em estudo realizado por Calisto *et al.* (2014), envolvendo a produção de carvão ativado a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica, observou-se que as características morfológicas dos adsorventes produzidos em temperatura de carbonização acima da faixa de decomposição de matéria orgânica mais termo resistentes (em torno de 700 - 800 °C) apresentaram resultados mais promissores. Além disso, trabalhos envolvendo a utilização deste material como precursor para produção de carvão ativado quimicamente utilizaram entre 700 e 800°C (AUTA e HAMEED, 2014; JARIA *et al.*, 2015; KANG, PARK e RIM, 2006; KHALILI *et al.*, 2000; KHALILI, JAIN e ARASTOPOUR, 2000; SANDÍ *et al.*, 2003). Assim, a temperatura utilizada para produção de adsorventes derivados de lodo neste trabalho foi de 700°C.

Os parâmetros a serem discutidos a seguir envolvem a caracterização dos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico. O lodo biológico também foi caracterizado em relação aos grupos funcionais de superfície, por meio de micrografias provenientes de MEV e EDS, a fim de se observar as mudanças decorrentes do tratamento térmico e ativação dos carvões produzidos. A Figura 2.5 apresenta os grânulos de lodo biológico antes e após a carbonização. A Figura 2.6 apresenta os grânulos de carvão de lodo biológico após ativação com KOH. O rendimento, S_{BET} , volume e diâmetro de poros, NI e pH_{PCZ} dos adsorventes estão apresentadas na Tabela 2.4.

Figura 2.5 – Grânulos de lodo biológico (A) e grânulos de lodo biológico carbonizados (B)



Figura 2.6 – Grânulos de carvão ativado produzidos a partir de lodo biológico de fábrica de polpa celulósica



Tabela 2.4 – Rendimento, área superficial BET (S_{BET}), volume de poros, diâmetros de poros, número de iodo (NI) e pH_{PCZ} dos carvões de lodo biológico com e sem ativação

Amostra	Rendimento (%)	S_{BET} (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)	NI (mgI ₂ /g)	pH_{PCZ}
CS_3.5	70,87	58,20	0,0231	1,627	119	-
CS_15	67,64	53,94	0,0279	1,633	115	-
NaAC-A	66,60	74,85	0,0785	1,624	200	9,6
NaAC-B	61,64	110,70	0,0323	1,634	405	9,7
NaAC-C	53,12	50,21	0,0506	1,634	178	8,5
NaAC-D	50,78	71,59	0,0852	1,623	189	9,7
KAC-A	55,18	191,5	0,0785	1,619	728	8,1
KAC-B	41,72	264,5	0,0396	1,634	911	10,1
KAC-C	52,54	164,3	0,0632	1,628	437	8,9
KAC-D	43,71	208,9	0,0513	1,629	469	9,5
EAC-A	43,97	168,5	0,1408	1,608	800	8,1
EAC-B	33,91	230,5	0,1240	1,609	802	8,4
EAC-C	45,44	120,9	0,0542	1,621	431	9,8
EAC-D	37,74	198,5	0,1406	1,616	467	9,7

Conforme apresentado na Tabela 2.4, os carvões sem ativação apresentaram maior rendimento em relação aos ativados. No decorrer do processo de carbonização, ocorre perda de massa devido à volatilização parcial de matéria orgânica. Com a ativação, este processo intensifica-se, resultando em um menor rendimento dos materiais ativados em relação aos não ativados. Para produção de carvão ativado em escala comercial, um alto rendimento do material em relação ao precursor é um ponto de interesse de forma que, quanto maior o rendimento, melhor o material (BANDOSZ, 2006). No entanto, no caso do lodo, considerando-se que a redução de seu volume é um ponto de interesse, um baixo rendimento pode ser visto como um

ponto vantajoso, uma vez que o material considerado resíduo e que ocupa um espaço consideravelmente elevado nos aterros tem o seu volume reduzido consideravelmente.

Comparando-se os ativantes, os adsorventes que apresentaram menores rendimentos consistem naqueles com maiores áreas superficiais. Os carvões ativados produzidos empregando-se NaOH foram os que apresentaram maior rendimento, seguido do KOH e do LCPE, respectivamente.

As S_{BET} (Tabela 2.4) de CS_3.5 e CS_15 (58,20 e 53,94 m²/g, respectivamente) foram determinadas para fins de comparação e para se evidenciar (ou não) a ativação com os ativantes empregados. De acordo com os valores obtidos para os materiais, a maioria dos ativantes originaram um incremento significativo na S_{BET} dos materiais ativados (exceto o NaAC-C, cujo valor foi de 50,21 m²/g). Aparentemente, o ativante que originou menores áreas superficiais foi o NaOH.

O efeito da proporção entre a massa do agente ativante e a massa de lodo foi explorado empregando-se diferentes proporções (1:1 e 2:1) de NaOH, KOH e LCPE. De acordo com os valores apresentados na Tabela 2.4, a proporção entre o ativante e o lodo biológico influenciou o desenvolvimento de poros, sendo que todos os materiais apresentaram um incremento na S_{BET} com a utilização da maior proporção. Este resultado está de acordo com o obtido por Khalili *et al.* (2000) e Sandi *et al.* (2003), que também empregaram diferentes proporções de agente ativante para produção de carvão ativado a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica. Segundo Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio (2004), a proporção entre o agente químico e o precursor é a variável que mais influência no processo de ativação, sendo que maiores proporções geralmente acarretam em maiores áreas superficiais.

A análise BET fornece também o volume e diâmetro de poros dos materiais, apresentados na Tabela 2.4. Em todas as amostras, prevaleceu a presença de microporos (poros com diâmetros menores do que 2 nm). Observa-se que, após a ativação, o volume total de poros aumentou, devido ao aumento do volume de poros com diâmetros mais baixos. A proporção entre agente ativante e lodo biológico aparentemente também influenciou de forma positiva o volume de poros.

A Tabela 2.4 apresenta os resultados de NI dos adsorventes produzidos. O NI, calculado como a quantidade de iodo adsorvida por grama do adsorvente, é a medição da porosidade utilizada para avaliar a área superficial de carvões ativados associada à poros com diâmetro menores do que 1 nanômetro (GASCÓ *et al.*, 2005). A ativação favorece a formação de uma rede estreita de microporos (BANDOSZ, 2006), o que justifica o maior NI para os materiais

ativados em relação aos sem ativação. A ativação com todos os ativantes empregados melhorou consideravelmente a quantidade de poros, sendo que o NI dos materiais somente carbonizados CS_3.5 e CS_15 apresentaram valores de 119 e 115 mgI₂/g, respectivamente.

Os resultados obtidos para a proporção de 2:1 de agente ativante sob uma taxa de aquecimento de 3,5 °C/min apresentaram os valores mais promissores, corroborando os dados obtidos de S_{BET} . Os adsorventes produzidos sob a taxa de aquecimento de 3,5 °C/min apresentaram valores acima do recomendado pela legislação brasileira (ABNT, 1991a), que determina o limite mínimo do NI para carvões ativados pulverizados de 600 mgI₂/g. A partir desses resultados é possível inferir que os adsorventes produzidos possuem elevada área superficial associada a microporos, o que favorece a adsorção de partículas pequenas.

Além das propriedades texturais e morfológicas dos adsorventes produzidos a partir de lodo biológico em geral, ressalta-se a importância de analisar as suas propriedades químicas. Para avaliar as propriedades químicas dos carvões ativados produzidos, determinou-se o pH_{PCZ} e os grupos funcionais de superfícies dos materiais.

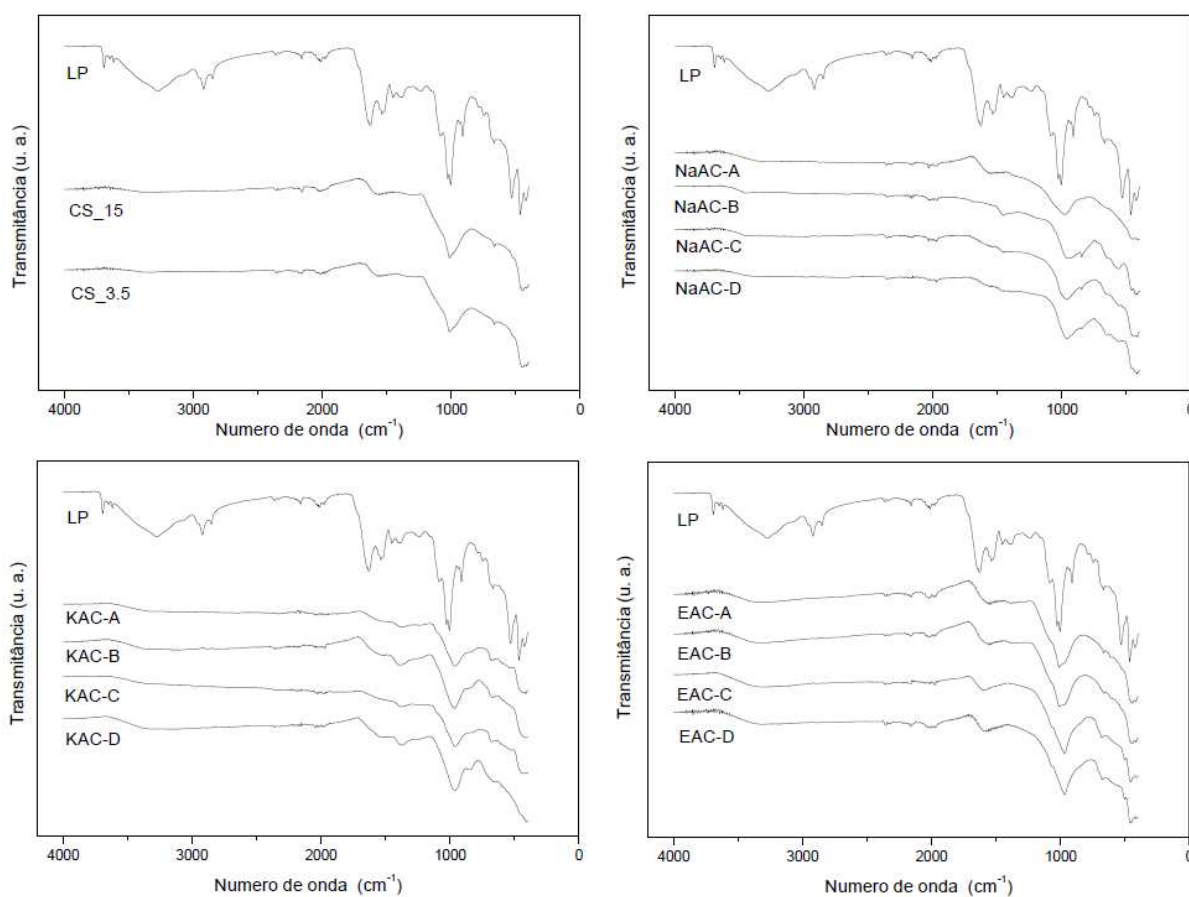
Os pH_{PCZ} do lodo biológico carbonizado com e sem ativação estão apresentados na Tabela 2.4. Os carvões ativados produzidos apresentam valores de pH_{PCZ} acima de 8, indicando que os mesmos irão apresentar carga positiva quando o pH do meio for próximo de 7. Isto aponta que os materiais produzidos apresentam caráter básico.

O pH_{PCZ} consiste em um importante parâmetro a ser determinado porque indica o comportamento da superfície do material de acordo com o pH do meio. O parâmetro indica o pH do meio no qual a superfície do material apresentará carga neutra, ou seja, carga igual a zero. A partir do pH do meio, torna-se possível deduzir os tipos de compostos (aniônicos ou catiônicos) que serão preferencialmente adsorvidos, devido à carga de superfície dos materiais. Quando o pH do meio for menor do que o pH_{PCZ}, a carga do material estará carregada positivamente e moléculas com carga negativa serão preferencialmente adsorvidas. Já quando o pH for maior do que o pH_{PCZ}, a carga do material será negativa e a preferência será por moléculas com carga positiva.

A Figura 2.7 apresenta os espectros do lodo biológico, os espectros de CS_3.5 e CS_15, a fim de observar-se as mudanças após carbonização utilizando-se as duas taxas de aquecimento (3,5 °C/min e 15 °C/min) e os espectros dos carvões ativados empregando-se os diferentes ativantes. De acordo com Nunthaprechachan, Pengpanich e Hunsom (2013), os grupos funcionais no material precursor e adsorventes produzidos podem ser deduzidos a partir das bandas de absorção obtidas na análise de espectroscopia eletrônica na região do infravermelho.

As bandas fornecidas pelos espectros se associam a vários tipos de vibrações, decorrentes de grupos atômicos e estruturais.

Figura 2.7 – Espectros no infravermelho do lodo biológico de indústria de polpa celulósica (LP), carvões de lodo biológico utilizando-se taxa de aquecimento de 3,5 °C/min (CS_3.5) ou 15 °C/min (CS_15) e carvões ativados com NaOH, KOH ou LCPE



O espectro do lodo biológico apresentou diversos picos que são atribuídos à diferentes grupos funcionais superficiais. Os picos observados na banda entre 3250 e 3750 cm^{-1} devem-se à vibração de estiramento do grupo O–H (BARBOSA, 2007). A banda larga entre 2850 e 2960 cm^{-1} foi induzida pelas vibrações de estiramento assimétricas e simétricas da funcionalidade C–H, indicando a presença de cadeias alifáticas (BARBOSA, 2007). Observa-se também a presença de picos de absorção em torno de 1655 e 1030 cm^{-1} , que são atribuídas à vibração de estiramento de grupos funcionais C=O e –C–O, respectivamente, segundo Barbosa (2007). Segundo Liu, Song e Wu (2015), o grupo C=O deve-se principalmente aos ácidos e aldeídos. Conforme Ma, Duan e Liu (2013) e Zhao et al. (2013), os pequenos picos de absorção observados em torno de 1549 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} e 3420 cm^{-1} são atribuídos ao grupo –CONH–,

que constituem características de certos tipos de proteínas em lodos biológicos. Na faixa de $670 - 860 \text{ cm}^{-1}$, os picos de absorção caracterizam a presença de anéis aromáticos. Já os picos de absorção observados em torno de 1549 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} e na faixa de $470 - 640 \text{ cm}^{-1}$ consistem em características de grupos funcionais oxigenados contendo nitrogênio, enxofre e fósforo, respectivamente (BARBOSA, 2007).

Após a carbonização nas duas taxas de aquecimento, observa-se que o material perdeu a maioria dos grupos funcionais presentes no lodo biológico. Observam-se picos de absorção em torno de 1030 cm^{-1} nos espectros dos materiais carbonizados, atribuídos à vibração de estiramento de $-C-O$ e $P-O-P$. Pequenos picos em torno de 1656 cm^{-1} também são observados nos espectros, provenientes do grupo $-CONH-$. Observa-se que a maioria dos grupos funcionais presentes no lodo biológico se decompuseram devido às altas temperaturas e ação dos agentes ativantes.

De acordo com Martin *et al.* (2003), a maioria dos carvões ativados não apresentam grupos funcionais em sua superfície. Durante o processo de carbonização ocorre desprendimento de produtos voláteis, como CO , CO_2 , H_2 e CH_4 . O produto final é composto por elementos minerais e um esqueleto carbonizado, que possui massa fixa de carbono e determinada área específica devido à estrutura porosa formada (EL-SHEIKH *et al.*, 2004).

As imagens de MEV do lodo biológico de fábrica de polpa celulósica, dos carvões e dos adsorventes produzidos utilizando-se os diferentes agentes ativantes, taxas de aquecimento e proporção são apresentadas nas figuras 2.8 a 2.15.

As micrografias do lodo biológico (Figura 2.8) mostram que o mesmo apresentava uma superfície mais compacta, com poucos pontos irregulares. Analisando-se as micrografias dos carvões ativados derivados do lodo, apesar das mudanças sucintas, é possível observar uma superfície mais irregular nos materiais produzidos com a proporção 2:1, indicando que houve um aumento da área superficial decorrente do desenvolvimento poroso. Também nota-se uma maior irregularidade nos carvões produzidos sob uma taxa de aquecimento de $3,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Estas observações corroboram os valores de área superficial obtidos para os respectivos materiais (Tabela 2.4).

Figura 2.8 – Micrografias do lodo biológico de indústria de polpa celulósica

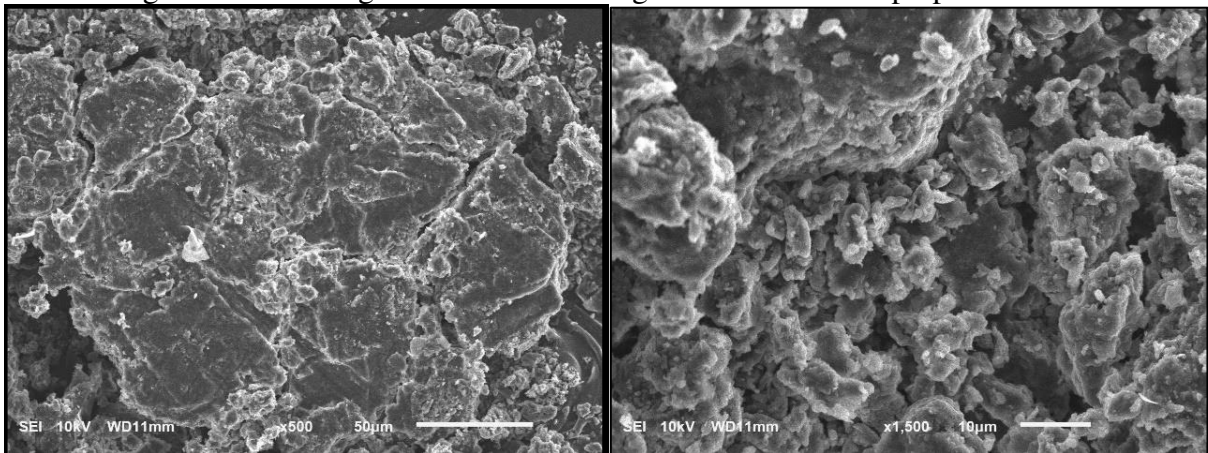


Figura 2.9 – Micrografias do lodo biológico de indústria de polpa celulósica carbonizado sob as taxas de 3,5 (A) e 15 (B) °C/min, respectivamente

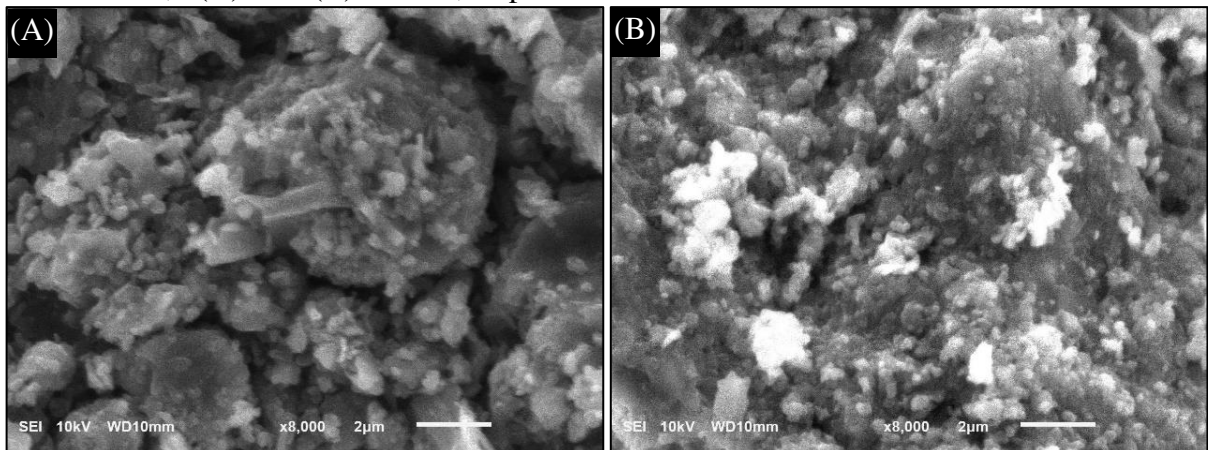


Figura 2.10 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com NaOH, sob a taxa de 3,5°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente

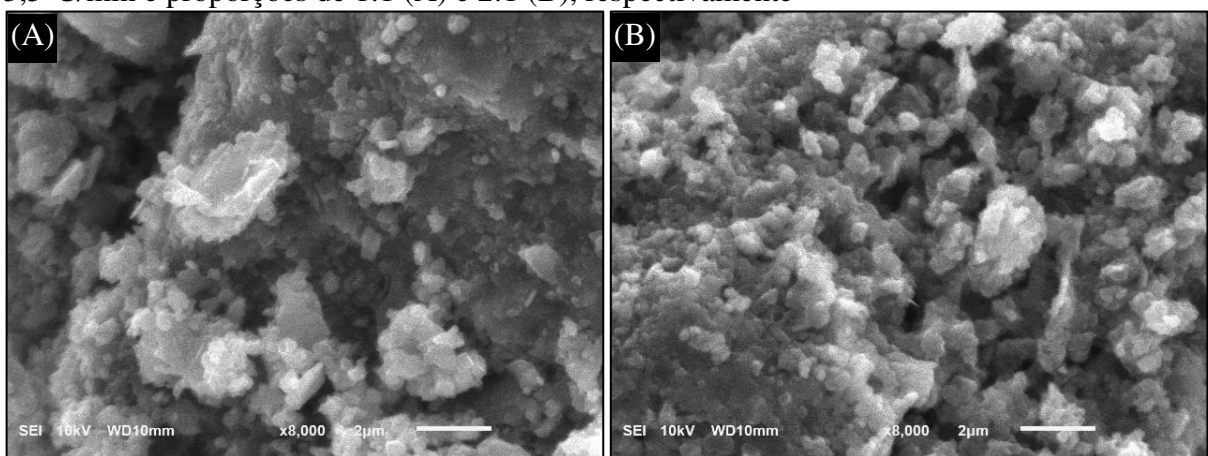


Figura 2.11 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com NaOH, sob a taxa de 15°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente

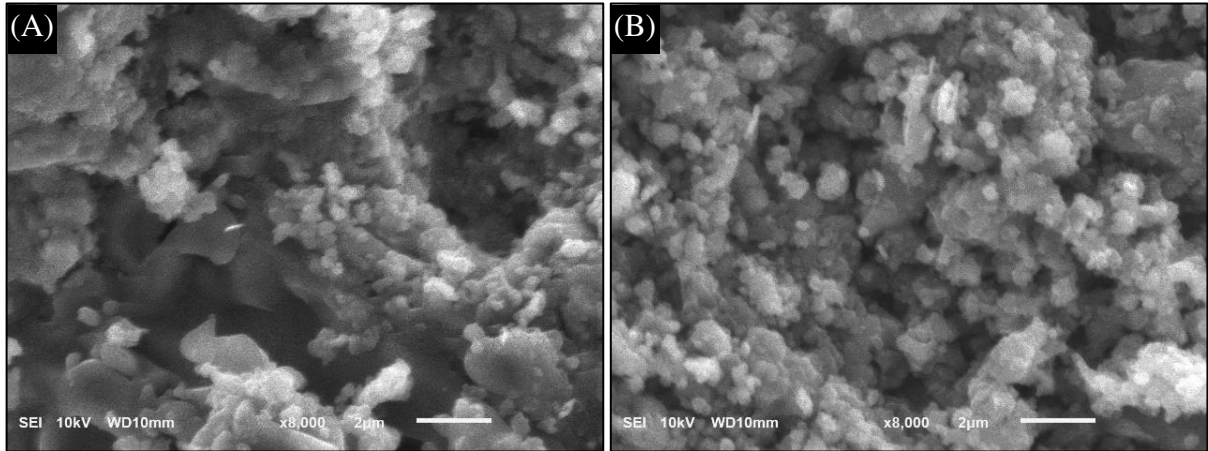


Figura 2.12 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com KOH, sob a taxa de 3,5°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente

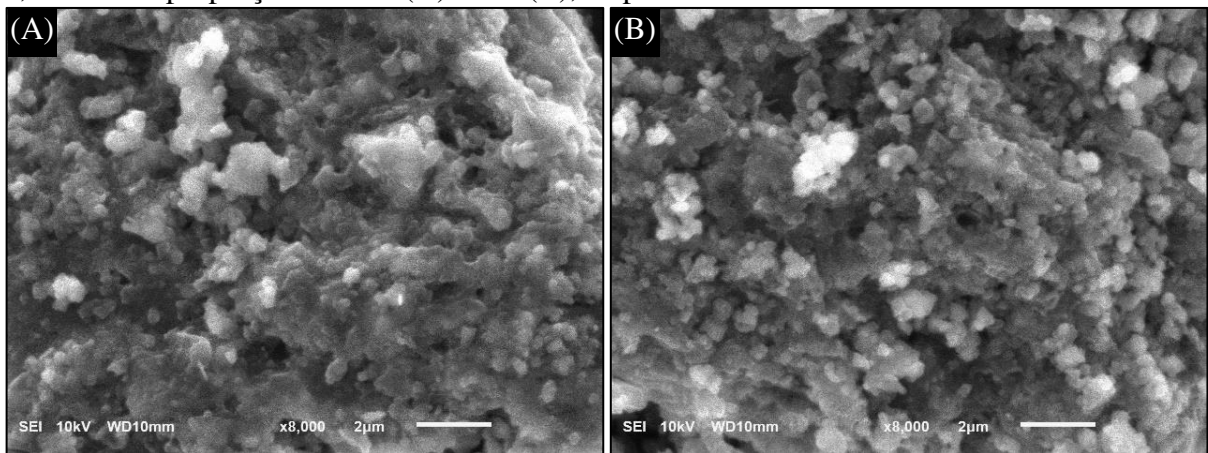


Figura 2.13 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com KOH, sob a taxa de 15°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente

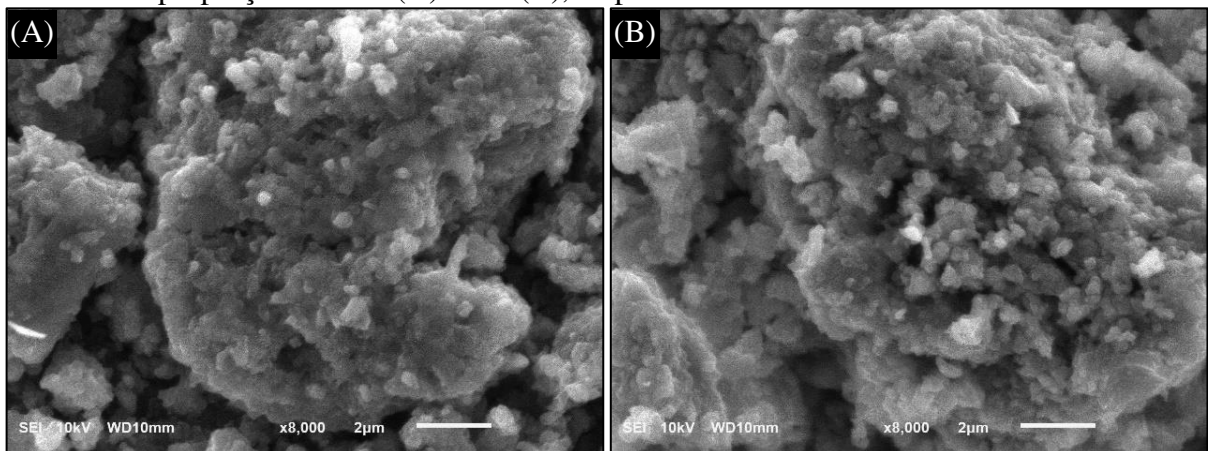


Figura 2.14 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com LCPE, sob a taxa de 3,5°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente

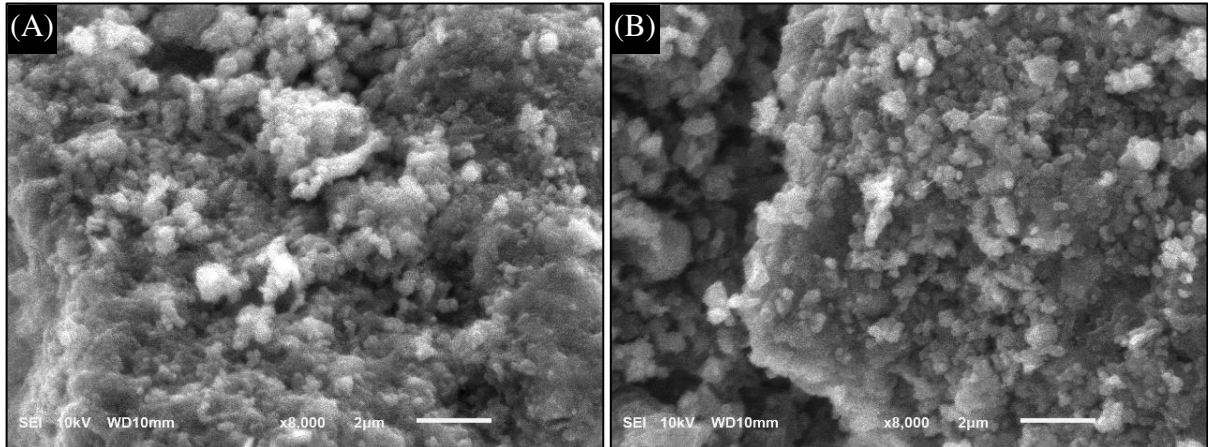
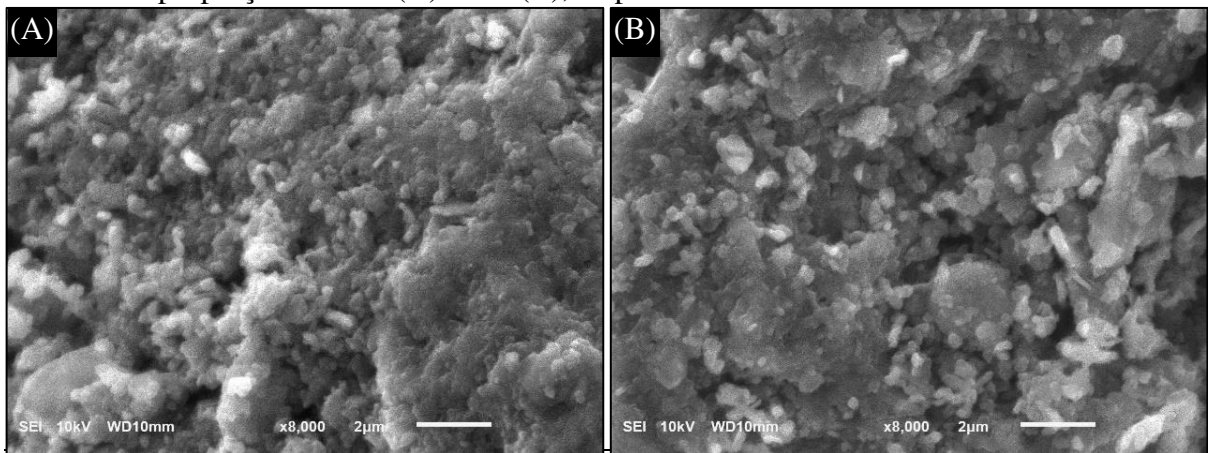


Figura 2.15 – Micrografias dos carvões de lodo biológico ativados com LCPE, sob a taxa de 15°C/min e proporções de 1:1 (A) e 2:1 (B), respectivamente

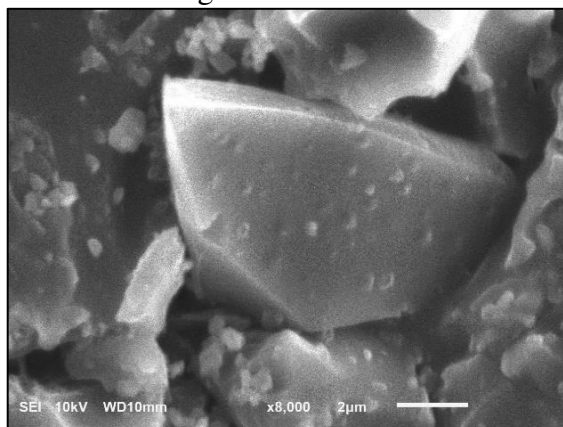


Os adsorventes produzidos utilizando-se KOH e LCPE apresentaram maior quantidade de poros menores do que 2 µm em relação aos ativados com NaOH, acarretando na maior área superficial observada para os carvões ativados com os respectivos reagentes. Os carvões ativados com KOH e LCPE apresentaram diferenças visuais pouco perceptíveis entre si.

Os pontos brancos observados em alguns dos carvões ativados produzidos devem-se provavelmente às cinzas oriundas da ação da temperatura e do agente ativante e à presença de resíduos dos reagentes e do lixiviado utilizados para ativação. Conforme apontado pela análise de EDS (Tabela 2.5), foram detectados quantidades relativamente altas de sódio (Na), nos materiais ativados com NaOH e lixiviado, e de potássio (K), nos materiais ativados com KOH. Mopoung *et al.* (2015) destacam que estes resíduos de agente ativantes podem resultar numa menor área superficial dos adsorventes, uma vez que podem obstruir os poros. Assim, ressalta-se que a etapa de lavagem foi insuficiente para remover resíduos dos agentes ativantes.

A Figura 2.16 apresenta micrografia de carvão ativado comercial, para comparação com os carvões ativados obtidos neste trabalho. A superfície do material apresentou características consideravelmente diferentes dos carvões produzidos a partir de lodo biológico. A presença de poros menores do que 2µm na superfície pode ser observada no material.

Figura 2.16 – Micrografia do carvão ativado comercial



A análise de EDS, realizada simultaneamente à análise de MEV detectou principalmente carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), sílica (Si) e alumínio (Al) nos materiais, conforme apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Composição química do lodo biológico e adsorventes produzidos a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica

Material	C (%)	O (%)	N (%)	Na (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)
Lodo biológico	61,87	22,15	7,28	0,42	3,08	3,16	0,77	0,00	0,15	1,13
CS_3.5	57,54	22,46	3,52	0,82	6,63	6,89	0,35	0,00	0,00	1,79
CS_15	58,60	22,94	3,88	0,94	5,66	5,91	0,49	0,00	0,00	1,59
NaAC-A	69,01	18,46	4,83	2,40	1,71	3,13	0,30	0,00	0,15	0,00
NaAC-B	65,28	19,25	4,57	3,09	2,65	3,72	0,39	0,00	0,22	0,83
NaAC-C	72,94	17,53	2,47	2,14	1,53	3,14	0,12	0,04	0,09	0,00
NaAC-D	53,12	27,02	1,34	8,85	3,57	3,92	0,09	0,00	0,09	2,01
KAC-A	54,83	22,51	1,17	0,24	5,38	5,58	0,19	0,11	9,99	0,00
KAC-B	58,42	24,12	0,72	0,40	4,58	4,54	0,04	0,05	7,13	0,00
KAC-C	49,07	22,61	1,92	0,23	5,97	6,23	0,37	0,02	13,57	0,00
KAC-D	61,33	22,51	1,90	0,27	3,76	3,98	0,12	0,08	6,06	0,00
EAC-A	54,53	25,34	1,57	3,25	5,48	5,77	1,90	1,11	1,05	0,00
EAC-B	63,00	22,24	2,05	2,89	3,76	3,85	1,58	0,05	0,58	0,00
EAC-C	57,64	22,43	2,88	2,84	4,20	4,85	2,16	0,22	0,80	1,97
EAC-D	60,72	21,80	3,08	2,82	4,18	4,60	1,83	0,35	0,63	0,00

Os elevados teores de C eram esperados nos adsorventes produzidos, uma vez que carvões ativados são compostos principalmente pelo elemento. O carvão ativado comercial apresentou 90,65% de C, conforme apresentado na Tabela 2.5. A presença de O pode estar associada à presença dos grupos funcionais de superfície oxigenados indicados pela análise de espectroscopia no infravermelho. A presença de Al deve-se ao material do suporte de fixação das amostras, utilizado durante a análise de MEV e EDS. O teor de Si deve-se à fração inorgânica presente no lodo biológico

5 CONCLUSÕES

Os estudos realizados mostram que o lodo biológico de polpa celulósica consiste em um material precursor promissor para produção de carvão ativado. O processo de ativação mostrou-se eficiente em aumentar a área superficial específica dos materiais, especialmente o LCPE. Este subproduto, assim como o lodo, representa um problema para as fábricas e seu potencial como ativante para carvão derivado de lodo biológico foi comprovado. Destaca-se que uma taxa de aquecimento mais reduzida (3,5 °C/min) e uma maior proporção entre agente ativante e lodo biológico (2:1) desencadearam carvões ativados com maiores áreas superficiais. Os resíduos de agente ativantes podem obstruir os poros, logo, ressalta-se a necessidade de aperfeiçoar a etapa de lavagem dos carvões ativados. De forma geral, os carvões ativados produzidos a partir do lodo de indústria de polpa celulósica oferecem boas expectativas quanto à sua aplicação na adsorção de compostos, como os corantes.

CAPÍTULO 3: Remoção de cor e DQO de efluente de indústria de papel reciclado utilizando carvão ativado produzido a partir de lodo biológico

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Conjuntura dos Recursos Hídricos (2016), elaborada pela Agência Nacional de Águas (ANA), as indústrias ocupam a terceira posição em termos de vazão de retirada de água no Brasil. Consequentemente, as fábricas são também grandes geradoras de efluentes, que devem ser devidamente tratados previamente ao seu lançamento nos corpos hídricos. Apesar de representarem uma parcela significativa em termos de captação, a indústria de polpa celulósica e papel se destaca pelo seu comprometimento em desenvolver ações a fim de redução do consumo de água em seus processos produtivos, tendo como objetivo alcançar um processo produtivo mais sustentável e com menores impactos ambientais.

Como todo processo industrial, a reciclagem de papel também gera efluentes, cujas principais características são os elevados teores de matéria orgânica, turbidez e cor. O tratamento dos efluentes provenientes de indústrias de papel reciclado representa um desafio, devido às diferenças de processamento de uma fábrica para outra (ZWAIN *et al.*, 2013).

As ETEs são responsáveis por reduzir o teor de contaminantes de maneira que os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação ambiental sejam atendidos. Usualmente, as indústrias empregam o tratamento primário seguido de tratamento secundário (biológico) em seus efluentes. Os sistemas biológicos aeróbios são os mais difundidos no tratamento de efluentes de indústria de polpa celulósica e papel e papel reciclado, destacando-se o sistema de lodos ativados. Apesar de apresentarem elevada eficiência de remoção da matéria orgânica, o tratamento secundário pode apresentar dificuldade para reduzir os contaminantes, devido à recalcitrância dos efluentes. Mesmo com esses compostos recalcitrantes, o tratamento secundário normalmente atende aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental. No entanto, mesmo atendendo às exigências da legislação, os efluentes finais ainda apresentam elevada carga orgânica e cor, que podem afetar negativamente os corpos hídricos receptores. Assim, tornar os efluentes finais menos deletérios ao meio ambiente consiste em um fator de interesse por parte das indústrias.

A adsorção consiste em um dos métodos de separação e purificação mais populares utilizados. O carvão ativado é considerado um adsorvente eficiente para remoção de diversos contaminantes por possuir uma elevada capacidade de adsorção. Por sua vez, o lodo é um

subproduto de natureza carbonácea e a sua conversão em adsorvente é uma via promissora, não apenas por resolver o problema de poluição secundária causada pela disposição ou destinação inadequadas, mas também por permitir o seu reuso na remoção de diversos compostos (XU *et al.*, 2015). A maioria dos estudos encontrados na literatura envolvendo produção de carvão ativado derivado de lodo, utiliza lodos biológicos provenientes do tratamento de esgotos (SMITH *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2015; HADI *et al.*, 2015; DEVI e SAROHA, 2017).

Lodo biológico procedente do tratamento de esgoto sanitário e de efluentes industriais contém quantidade significativa de voláteis, parâmetro que indica o teor de matéria orgânica e, assim, de carbono. Os compostos voláteis são liberados durante a carbonização a altas temperaturas, em um processo no qual uma estrutura porosa é formada no carvão. Além das características do material precursor, os parâmetros de produção dos carvões com e sem ativação influenciam em suas características finais.

As aplicações de carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico (de efluentes domésticos e industriais) na remoção de contaminantes de soluções aquosas e gasosas são diversas, conforme relatado na literatura (DEVI e SAROHA, 2017). A maioria dos estudos teóricos e experimentais de adsorção em meio aquoso foi realizada com o objetivo de remoção de um ou mais adsorvatos a partir da solução aquosa produzida em laboratório. De forma geral, em águas residuárias, observa-se a presença simultânea de vários componentes a serem adsorvidos, o que desencadeia uma competição destes pelos sítios ativos de adsorção. Assim, ressalta-se a importância de investigar a aplicação dos adsorventes produzidos a partir de lodo biológico no tratamento de efluentes reais, como o efluente de indústria de papel reciclado.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consistiu em aplicar carvão ativado produzido a partir de lodo biológico proveniente de indústria de polpa celulósica no tratamento de efluente de indústria de papel reciclado, visando à remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e cor.

3 METODOLOGIA

3.1 Coleta do efluente de indústria de papel reciclado

O efluente industrial foi coletado em uma fábrica de papel reciclado localizada no Estado de Minas Gerais, Brasil, após tratamento por lodos ativados. A ETE da indústria

emprega um decantador primário seguido de tratamento biológico por lodos ativados convencional. O volume coletado foi de 20 litros e a caracterização do efluente foi realizada em termos de pH, DQO e cor, de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

3.2 Análise estatística dos adsorventes produzidos a partir de lodo biológico

A adsorção consiste em um fenômeno físico-químico de transferência de massa que estuda a habilidade do adsorvente em concentrar determinadas substâncias em sua superfície. Dessa forma, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência de adsorção (BRUCH, COLE e ZAREMBA, 2007; MASEL, 1996). Logo, para selecionar os carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica a serem aplicados no tratamento de efluente de indústria de papel reciclado, realizou-se uma análise estatística com o propósito de obter os adsorventes mais promissores em termos de área superficial.

Assim, com a finalidade de medir o efeito das variáveis de produção do carvão ativado (tipo de agente ativante, taxa de aquecimento de carbonização do lodo biológico e proporção do agente ativante) a partir de lodo biológico e suas interações na resposta (Área superficial BET, em m^2/g), realizou-se um planejamento fatorial $3 \times 2 \times 2$.

Foram analisados 3 níveis do fator “Tipo de agente ativante” (a_1 , a_2 e a_3), associados a 2 níveis do fator “Taxa de aquecimento” de carbonização do lodo biológico (b_1 e b_2) e a 2 níveis do fator “Proporção” entre massa agente ativante e massa do lodo biológico (c_1 e c_2). Tem-se então, 12 tratamentos, conforme apresentado na Tabela 3.1. A análise estatística foi realizada utilizando-se o *software* Minitab®17.3.1.

Tabela 3.1 – Tratamentos do experimento fatorial $3 \times 2 \times 2$ e suas respectivas respostas

Carvão ativado	Tratamento	a_i	b_i	c_i	S_{BET}
NaAC-A	1	a_1	b_1	c_1	74,85
NaAC-B	2	a_1	b_1	c_2	110,70
NaAC-C	3	a_1	b_2	c_1	50,21
NaAC-D	4	a_1	b_2	c_2	71,59
KAC-A	5	a_2	b_1	c_1	191,5
KAC-B	6	a_2	b_1	c_2	264,5
KAC-C	7	a_2	b_2	c_1	164,3
KAC-D	8	a_2	b_2	c_2	208,9
EAC-A	9	a_3	b_1	c_1	168,5
EAC-B	10	a_3	b_1	c_2	230,5
EAC-C	11	a_3	b_2	c_1	120,9
EAC-D	12	a_3	b_2	c_2	198,5

* a_1 = NaOH; a_2 = KOH; a_3 = Lixiviado; b_1 = 3,5 °C/min; b_2 = 15 °C/min; c_1 = 1:1 (ativante:lodo biológico); c_2 = 2:1 (ativante:lodo biológico)

3.3 Testes de adsorção

Para determinar a capacidade adsorção, massas de 0,0g, 0,2g, 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g e 2,0 g dos adsorventes foram colocados em contato com 50 ml do efluente de indústria de papel reciclado. As suspensões de carvão ativado em efluente foram agitados em mesa agitadora orbital a 140 rpm durante 6 horas, em temperatura ambiente. Os testes foram realizados em duplicata. Carvão ativado comercial também foi utilizado para fins de comparação.

Após agitação, as amostras foram filtradas em papel de fibra de vidro de 0,45 µm para a remoção do carvão ativado e determinação da DQO e da cor remanescentes. As eficiências de remoção de foram calculadas de acordo com a Equação 3.1, enquanto a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (q_e) foi calculada de acordo com a Equação 3.2,

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_e} \quad (3.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.2)$$

onde: C_0 é a concentração inicial de DQO (mg/L) ou cor (UC); C_e é a concentração no equilíbrio de DQO (mg/L) ou cor (UC); V é o volume de efluente (L); e m é a massa de carvão ativado (g).

Os modelos de Langmuir (Equação 4.3) (LANGMUIR, 1918) e Freundlich (Equação 4.4) (FREUNDLICH, 1906) foram ajustados aos resultados utilizando-se o *software* SigmaPlot 11.0®,

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

onde: q_e é a quantidade de DQO ou cor adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (DQO/g ou Cor/g, respectivamente); $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (DQO/g ou Cor/g, respectivamente); K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (DQO/g ou Cor/g, respectivamente); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do efluente

A Tabela 3.2 apresenta os resultados de pH, DQO e cor do efluente de indústria de papel reciclado, bem como os limites de permissão estabelecidos pela legislação do estado de Minas Gerais para lançamento de efluentes em corpos hídricos (COPAM e CERH, 2008).

Tabela 3.2– Caracterização do efluente de indústria de papel e limites estabelecidos pela legislação

Parâmetro	Resultado	Legislação
Cor	1131 UC	-
DQO	1860 mg/L	180 mg/L, ou mínimo de 70% de redução
pH	7,7	6 – 9

Conforme apresentado, o valor de pH está dentro do estabelecido pela legislação. Segundo dados fornecidos pela indústria de papel na qual foi realizada a coleta, o valor de DQO na entrada da ETE encontra-se na faixa de 7000 a 9000 mg/L. O valor obtido na caracterização do efluente (1860 mg/L) representa aproximadamente 27% e 21% desses valores, respectivamente. Logo, considerando-se a faixa de entrada, o tratamento alcançou eficiência de remoção de 73% a 79%, atendendo ao limite estabelecido pela legislação vigente. Trabalhos encontrados na literatura apresentaram valores de DQO entre 1000 e 4930 mg/L (HASSAN, ZAMAN e DAHLAN, 2015; OSMAN *et al.*, 2013; ZWAIN *et al.*, 2013). Observa-se que o resultado de DQO obtido neste trabalho (1860 mg/L) se encontra dentro da faixa obtida para outras indústrias de papel reciclado.

Comparando-se o valor de cor obtido neste trabalho (1131 UC) com o valor obtido por Rossoni *et al.* (2013) (264 UC), considera-se o valor obtido elevado. Apesar da legislação não estabelecer limite de lançamento para o parâmetro cor, o valor encontra-se consideravelmente acima do padrão para classificação de corpos hídricos estabelecido pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH – MG N° 1 (COPAM e CERH, 2008), que estabelece o limite de cor de até 75 UC.

A partir dos dados de DQO e cor obtidos para o efluente de papel reciclado, observa-se a necessidade de tratamento mais eficiente, mesmo não sendo exigido pela legislação, a fim de reduzir impactos ambientais e sociais causados pelo seu lançamento nos corpos hídricos.

4.2 Análise estatística dos adsorventes produzidos

De acordo com teste F da ANOVA (Tabela 3.3), verificou-se que os três fatores tipo de agente ativante, taxa de aquecimento e proporção exerceram efeito significativo na S_{BET} dos carvões ativados, ao nível de 5% de probabilidade. As interações entre os fatores também foram analisadas e não exerceram efeito significativo sobre a S_{BET} dos materiais.

Tabela 3.3 – Análise de variância dos fatores “Tipo de agente ativante”, “Taxa de aquecimento” e “Proporção” de agente ativante para a variável resposta “Área superficial”

Fonte	GL	QM	Valor F	Valor-p
Tipo de agente ativante	2	18899	149,48	0,007
Taxa de aquecimento	1	4262	33,71	0,028
Proporção	1	8239	65,17	0,015
Tipo de agente ativante * Taxa de aquecimento	2	26	0,21	0,829
Tipo de agente ativante * Proporção	2	455	3,60	0,218
Taxa de aquecimento * Proporção	1	62	0,49	0,556
Erro	2	126		

* Fatores com $p \leq 0,05$ são estatisticamente significantes, de acordo com o teste F da ANOVA

O teste de Tukey foi realizado para os três fatores, a fim de avaliar os contrastes entre os valores médios de S_{BET} . Os resultados do teste de Tukey estão apresentados na Tabela 3.4. De acordo com as médias apresentadas, verificou-se que a média obtida para a taxa de aquecimento de 3,5 °C/min foi maior do que a obtida para a taxa de aquecimento de 15 °C/min, ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de F. Para o fator agente ativante, os valores de S_{BET} foram estatisticamente menores para os carvões ativados com NaOH em relação aos ativados com KOH ou LCPE (cujos valores médios não foram estatisticamente diferentes entre si). Em relação ao fator proporção, verificou-se que os valores foram estatisticamente diferentes entre si e a proporção de 2:1 produziu maiores valores de S_{BET} .

Tabela 3.4 – Valores médios de área superficial BET para as taxas de aquecimento de 3,5 e 15 °C/min, ativantes NaOH, KOH e LCPE e proporções 1:1 e 2:1

Fator	Média	
Taxa de aquecimento	3,5	173,43 A
	15	135,73 B
Agente ativante	NaOH	76,84 B
	KOH	207,30 A
	LCPE	179,60 A
Proporção	1:1	128,38 B
	2:1	180,78 A

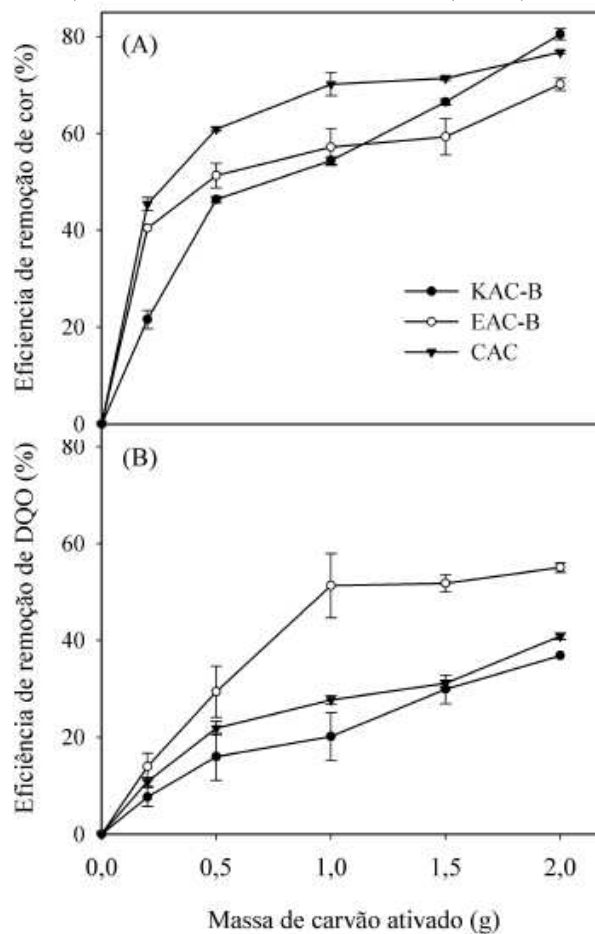
*As médias seguidas de letras diferentes diferem ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

Como o objetivo deste trabalho foi utilizar os adsorventes com maiores áreas superficiais para os testes de adsorção com efluente de indústria de papel reciclado, optou-se por utilizar os adsorventes produzidos empregando-se os parâmetros de produção que acarretaram nos maiores valores de S_{BET} : taxa de aquecimento de 3,5 °C/min, ativado com KOH ou LCPE e proporção de 2:1. Assim, utilizou-se os carvões ativados KAC-B e EAC-B. Carvão ativado comercial (CAC) também foi utilizado para fins de comparação.

4.3 Testes de adsorção

Os resultados de eficiência de remoção de DQO e cor de efluente de indústria de papel reciclado em função da massa dos carvões ativados estão apresentados na Figura 3.1. Conforme apresentado, ocorreu um aumento na eficiência de adsorção com o aumento da massa de adsorvente utilizada.

Figura 3.1– Eficiências de remoção de cor (A) e DQO (B) de efluente de papel reciclado após adsorção, utilizando-se carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica (KAC-B e EAC-B) e carvão ativado comercial (CAC)



Para avaliar as eficiências de remoção de cor e DQO por KAC-B, EAC-B e CAC, usando cinco massas de adsorvente, uma análise estatística foi realizada. O teste F de ANOVA foi usado para determinar se os carvões ativados (KAC-B, EAC-B e CAC) e a massa estavam associados às eficiências de remoção. A partir dos resultados do teste F (Tabela 3.5), os dois fatores (carvão ativado e massa) e a interação entre eles exerceram efeito estatisticamente significativo nas eficiências de remoção de cor e DQO, ao nível de 5% de probabilidade. Como a interação entre os fatores foi significativa, isso indica que as respostas dependeram da combinação entre o tipo e carvão ativado e a massa utilizada. Assim, os efeitos dos dois fatores e a interação entre ambos foram interpretados.

Tabela 3.5 – Análise de variância dos fatores "Carvão ativado" e "Massa" para as variáveis resposta "Eficiência de remoção de cor" e "Eficiência de remoção de DQO"

Resposta	Fonte	GL	QM	Valor F	Valor P *
Eficiência de remoção de cor	Carvão Ativado	2	351,50	104,28	0,000
	Massa	4	1352,88	401,36	0,000
	Carvão Ativado * massa	8	85,93	25,49	0,000
	Erro	15	3,37		
	Total	29			
Eficiência de remoção de DQO	Carvão Ativado	2	1187,91	138,79	0,000
	Massa	4	1005,23	117,44	0,000
	Carvão Ativado * massa	8	48,97	5,72	0,002
	Erro	15	8,56		
	Total	29			

* Fatores com $p \leq 0,05$ são estatisticamente significantes, de acordo com o teste F da ANOVA

Para analisar os contrastes entre as eficiências de remoção, foi realizado o teste de Tukey para ambos os fatores e suas interações. Pelos resultados obtidos pelo teste de Tukey (Tabela 3.6) para o tipo de carvão ativado, os valores médios de eficiência de remoção de DQO foram estatisticamente diferentes entre si, ao nível de 5% de probabilidade. Os valores obtidos foram 42,79%, 26,46% e 22,11% para os adsorventes EAC-B, CAC e KAC-B, respectivamente. Para a remoção da cor, a eficiência média obtida com CAC (64,90%) foi estatisticamente diferente das eficiências médias obtidas para KAC-B e EAC-B (55,66% e 53,85%, respectivamente), e essas duas não diferiram entre si.

A partir dos resultados do teste de Tukey obtidos para a massa, os valores médios de eficiência de remoção foram estatisticamente diferentes entre si, ao nível de 5% de probabilidade. Maior eficiência de remoção de cor e DQO foi obtida usando uma maior massa de adsorvente. A maior massa de adsorvente (2,0 g) gerou uma eficiência média de remoção de 44,85% para cor e 64,90% para DQO.

Tabela 3.6 – Valores médios de eficiência de remoção de DQO e cor para a massa e carvão ativado utilizados e suas interações

Parâmetro	Fator	Média
Massa	0,0	11,97 A
	0,5	23,43 B
	1,0	33,79 C
	1,5	38,24 C
	2,0	44,85 D
Carvão ativado	KAC-B	22,11 A
	EAC-B	42,79 B
	CAC	26,46 C
DQO	KAC-B * 0,0	7,65 A
	KAC-B * 0,5	15,99 AB
	KAC-B * 1,0	20,17 BCD
	KAC-B * 1,5	29,90 DEFG
	KAC-B * 2,0	36,86 FG
	EAC-B * 0,0	17,43 ABC
	EAC-B * 0,5	32,44 EFG
	EAC-B * 1,0	53,49 H
	EAC-B * 1,5	53,72 H
	EAC-B * 2,0	56,85 H
	CAC * 0,0	10,82 AB
	CAC * 0,5	21,85 BCDE
	CAC * 1,0	27,70 CDEF
	CAC * 1,5	31,10 CDEF
	CAC * 2,0	40,85 G
Massa	0,0	35,79 A
	0,5	52,83 B
	1,0	60,56 C
	1,5	65,72 D
	2,0	75,78 E
Carvão ativado	KAC-B	55,66 A
	EAC-B	53,85 A
	CAC	64,90 B
Cor	KAC-B * 0,0	21,57 A
	KAC-B * 0,5	43,33 BC
	KAC-B * 1,0	54,38 DE
	KAC-B * 1,5	66,49 FG
	KAC-B * 2,0	80,46 I
	EAC-B * 0,0	40,44 B
	EAC-B * 0,5	51,29 CD
	EAC-B * 1,0	57,16 CD
	EAC-B * 1,5	59,29 DE
	EAC-B * 2,0	70,13 GH
	CAC * 0,0	45,37 BC
	CAC * 0,5	60,87 EF
	CAC * 1,0	70,13 GH
	CAC * 1,5	71,39 GH
	CAC * 2,0	76,74 HI

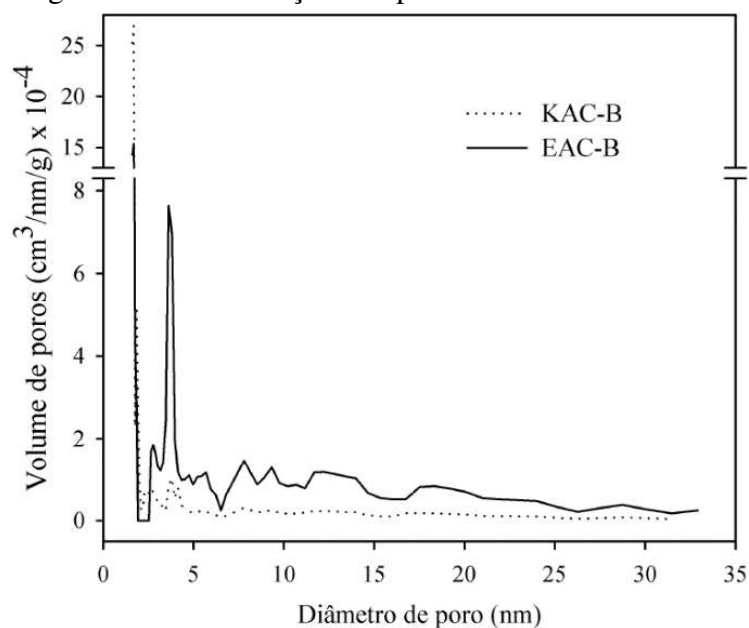
*As médias seguidas de letras diferentes diferem ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

Considerando a interação entre o carvão ativado e a massa para eficiência de remoção de cor, a combinação que apresentou o maior valor foi KAC-B com massa de 2,0g (80,45%), seguida de CAC com massa de 2,0g (76,74%). EAC-B apresentou eficiência de remoção de cor de 70,13%, utilizando 2,0g de adsorvente. Porém, usando menor massa (0,2g), verificou-se que EAC-B foi o mais eficiente para remoção de cor (40,44%) quando comparado ao KAC-B (21,57%), não sendo estatisticamente diferente do CAC (45,37%), a 5% de probabilidade.

A partir dos resultados de interação obtidos pelo teste de Tukey para remoção de DQO, observou-se que o EAC-B apresentou os maiores valores. Verificou-se que as eficiências de remoção de DQO utilizando massas de 1,0g, 1,5g ou 2,0g de EACB-B não foram estatisticamente diferentes entre si (55,85%, 53,72% e 53,49%, respectivamente). Isso indica que, para a remoção de DQO, uma massa de 1,0g produziu a mesma eficiência de remoção de DQO empregando até 2,0g, o que é vantajoso do ponto de vista prático e econômico. Posteriormente, as massas de 2,0g de CAC e KAC-B foram as mais eficientes, apresentando valores de 40,84% e 36,86%, respectivamente. De maneira geral, observou-se que maior massa desencadeou uma maior eficiência de remoção de DQO.

Para explicar melhor o desempenho de adsorção de DQO pelo EAC-B, cujo desempenho foi obviamente superior ao do CAC e KAC-B, podemos avaliar a distribuição dos poros do material (fornecida pela análise BET). A Figura 3.2 mostra a distribuição dos poros de EAC-B e KAC-B. O CAC não foi avaliado porque não foi possível realizar a análise BET para o material.

Figura 3.2– Distribuição dos poros de EAC-B e KAC-B



Através da distribuição dos poros, foi possível observar que EAC-B apresentou maior volume de mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) do que KAC-B, o que pode justificar seu melhor desempenho para adsorção de DQO. Segundo Yu e Zhong (2006), adsorventes com maior mesoporosidade são benéficos para a adsorção de DQO, uma vez que a DQO pode apresentar compostos orgânicos com tamanhos maiores. Nesse caso, a mesoporosidade permite o acesso de adsorvatos com maior tamanho molecular aos sítios de adsorção, apresentando assim maior eficiência de adsorção quando comparada a um adsorvente com prevalência de microporos.

As eficiências de remoção obtidas com o adsorvente produzido com o LCPE são promissoras e estimulam o interesse na possibilidade de reutilização da corrente líquida como ativante. Deve-se ressaltar que os grânulos ativados com LCPE apresentaram tendência de desintegração durante o experimento de adsorção, aumentando assim a eficiência do material, devido à maior área de contato.

A Figura 3.3 apresenta as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para a remoção de DQO e cor, utilizando-se os adsorventes KAC-B, EAC-B e CAC, respectivamente. A Tabela 3.6 apresenta os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, após ajuste utilizando-se o *software* SigmaPlot 11.0®, para os dados de adsorção de DQO e cor, respectivamente.

Os ajustes dos modelos de Freundlich e Langmuir foram comparados por meio do coeficiente de determinação (R^2). Quanto mais alto o valor de R^2 , melhor o ajuste do modelo aos dados de adsorção. Os resultados da Tabela 3.6 mostram que, para todos os adsorventes usados, o modelo de Freundlich representou melhor os dados experimentais para adsorção de cor e DQO. Os baixos valores de R^2 para o ajuste da equação de Langmuir devem-se ao modelo não ser adequado para descrever a maioria dos processos adsorptivos. O modelo de Freundlich é considerado relativamente adequado. Ressalta-se que um número maior de pontos C_e versus q_e provavelmente melhoraria a precisão da análise de adsorção.

Conforme os pressupostos do modelo de Freundlich, sua equação não impõe qualquer exigência quanto à cobertura da área superficial. Assim, segundo o modelo, a capacidade de adsorção (q_e) aumenta conforme o valor de C_e aumenta, infinitamente. No entanto, em situações reais de adsorção, este fenômeno é fisicamente impossível de ocorrer, levando à conclusão de que a equação não se ajusta bem à dados experimentais que possuem elevados valores de C_e (COONEY, 1999). Logo, não é possível calcular o valor da capacidade de adsorção máxima do adsorvente utilizando-se a equação de Freundlich.

Figura 3.3– Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados de cor (A) e DQO (B) após adsorção utilizando-se KAC-B, EAC-B e CAC como adsorventes

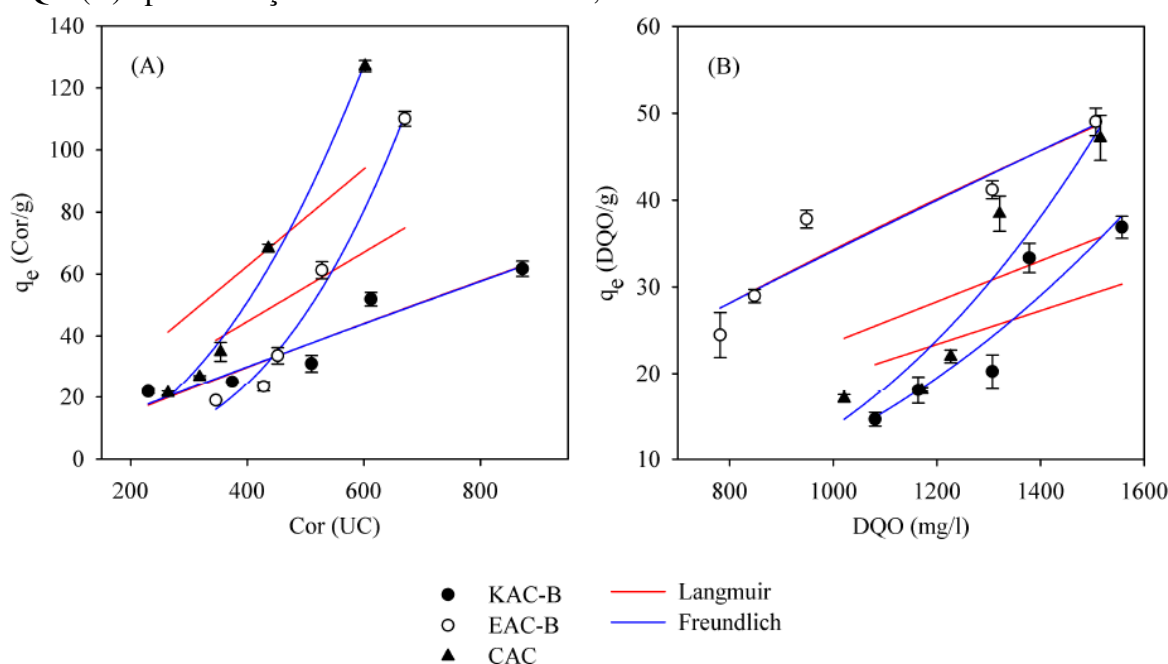


Tabela 3.7 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, após ajuste aos dados experimentais de adsorção de DQO e cor

Adsorvato	Carvão ativado	Langmuir			Freundlich			
		$q_{m\acute{a}x}$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	n	R^2
Cor	KAC-B	892,4246	8,61E-5	0,9000	0,1065	0,9415	1,0621	0,9009
	EAC-B	1,17E+9	1,10E-10	0,5574	6,02E-7	2,9250	0,3419	0,9846
	CAC	1,18E+9	1,32E-10	0,6847	6,87E-5	2,2563	0,4432	0,9906
DQO	KAC-B	1,29E+7	1,51E-10	0,5493	2,15E-7	2,5844	0,3869	0,8763
	EAC-B	271,3634	1,45E-4	0,8954	0,0854	0,8673	1,1530	0,8931
	CAC	7,86E+7	2,99E-10	0,4888	1,06E-8	3,0367	0,3293	0,8916

Em geral, uma adsorção favorável tende a apresentar um valor de n entre 1 e 10 (DELLE-SITE, 2001). Assim, a partir do parâmetro n de Freundlich obtido para DQO (Tabela 4.7), observa-se que somente o EAC-B apresentou adsorção favorável. Já para remoção de cor, somente o adsorvente KAC-B apresentou adsorção favorável. O agente ativante também foi o que apresentou maior eficiência de remoção de cor (80,45%,) em relação aos demais.

Os valores da constante experimental que indica a capacidade do adsorvente (K_F) mostram que os materiais possuem capacidade em reter o corante de forma que, quanto maior o valor de K_F , maior a capacidade de retenção (MULLER *et al.*, 2009). Conforme apresentado na Tabela 3.7, observa-se que, para cor, o KAC-B apresentou maior capacidade de retenção. Já para DQO, o EAC-B foi o que apresentou maior capacidade.

5 CONCLUSÕES

Os carvões produzidos a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica mostraram-se eficazes na remoção de cor e DQO de efluente de indústria de papel reciclado. Os adsorventes EAC-B e KAC-B apresentaram eficiências de remoção de DQO de 42,79% e 22,11%, respectivamente. Para a remoção da cor, as eficiências médias obtidas foram de 55,66% e 53,85% para os adsorventes KAC-B e EAC-B, respectivamente. Esperava-se que a ativação com KOH apresentasse bons resultados, uma vez que o mesmo é comprovadamente um bom ativante para carvões provenientes dos mais variados precursores. Os resultados com o lixiviado foram relevantes e promissores, especialmente para remoção de DQO, indicando que o subproduto pode ser usado para fins de ativação de carvão derivado de lodo biológico de fábrica de polpa celulósica.

CAPÍTULO 4: Remoção de corantes por carvão ativado produzido a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica

1 INTRODUÇÃO

A utilização de lodo biológico como material precursor para produção de carvão ativado consiste em uma alternativa promissora de valorização do subproduto. Estudos envolvendo a utilização de lodo biológico proveniente do tratamento de águas residuárias domésticas e industriais foram desenvolvidas ao longo dos últimos anos (SMITH *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2015; HADI *et al.*, 2015; DEVI e SAROHA, 2017), enfatizando a potencialidade do resíduo como precursor para produção de adsorventes.

As aplicações dos carvões ativados derivados de lodo na remoção de contaminantes de soluções aquosas e gasosas são diversas, conforme relatado na literatura (DEVI e SAROHA, 2017). A remoção de moléculas em meio fluido é uma opção para se avaliar a aplicabilidade dos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico e estudar suas propriedades adsorptivas. Os corantes são um tipo de componente orgânico visível e podem ser cancerígenos ou tóxicos para a vida aquática. São amplamente utilizados em diversas indústrias, como na fabricação de têxteis, couro, papel e plástico (LI *et al.*, 2011c). O uso extensivo de corantes não causa somente um grave problema de saúde pública, mas também graves problemas ambientais devido à sua persistência na natureza e características não biodegradáveis. Os corantes são os compostos mais utilizados em testes de adsorção com carvão ativado produzido a partir de lodo e são removidos de forma satisfatória (XU, YANG e SPINOSA, 2015). As capacidades de adsorção de corantes de adsorventes derivados de lodo são fortemente influenciadas pelas características dos corantes, bem como pela estrutura de poros e química de superfície dos adsorventes (SMITH *et al.*, 2009; XU, YANG e SPINOSA, 2015).

A adsorção envolve transferência de massa do adsorbato, difusão na superfície e difusão nos poros do adsorvente (KAJJUMBA *et al.*, 2019). O estudo da cinética de adsorção fornece informações sobre a taxa de adsorção, o desempenho do adsorvente e os mecanismos de transferência de massa. Este estudo é útil para a compreensão dos mecanismos envolvidos e para o projeto de instalações de grande escala (POSTAI *et al.*, 2016). Vários modelos cinéticos de adsorção, como o modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), o modelo de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999), o modelo de Elovich (ELOVICH e LARINOV,

1962) e o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (WEBER e MORRIS, 1963), foram desenvolvidos para descrever o processo cinético de adsorção.

A isoterma de adsorção descreve o desempenho dos adsorventes no equilíbrio, a uma temperatura constante, e fornece informações sobre o processo de adsorção. Geralmente, a previsão do comportamento geral de adsorção pode ser alcançada modelando os dados obtidos nos testes de adsorção por meio de uma análise não linear em uma abordagem matemática. As curvas isotérmicas, obtidas a partir do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, podem ser interpretadas para se obter informações associadas às interações entre o adsorvente e o adsorvato, otimizando assim o mecanismo de adsorção e o projeto efetivo dos sistemas de adsorção (EL-KHAIARY, 2008). Diversas equações podem ser utilizadas para descrever os dados experimentais de adsorção, como o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918), o modelo de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e o modelo de Sips (SIPS, 1948). A isoterma de adsorção permite calcular a capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente, dependendo do modelo matemático aplicado.

2 OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho adsorptivo de carvões ativados derivados de lodo biológico de uma fábrica de polpa celulósica na adsorção de corantes. Os mecanismos envolvidos no processo adsorptivo dos corantes Rodamina B e Vermelho Congo foram analisados através do estudo da cinética e equilíbrio de adsorção.

3 METODOLOGIA

3.1 Carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico

Carvões ativados preparados a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica foram utilizados como adsorventes neste trabalho. Os carvões ativados, denominados KAC-B e EAC-B, foram utilizados em meios com diferentes condições de pH inicial (4, 7 e 10) na adsorção de corantes.

3.2 Experimentos de adsorção em batelada

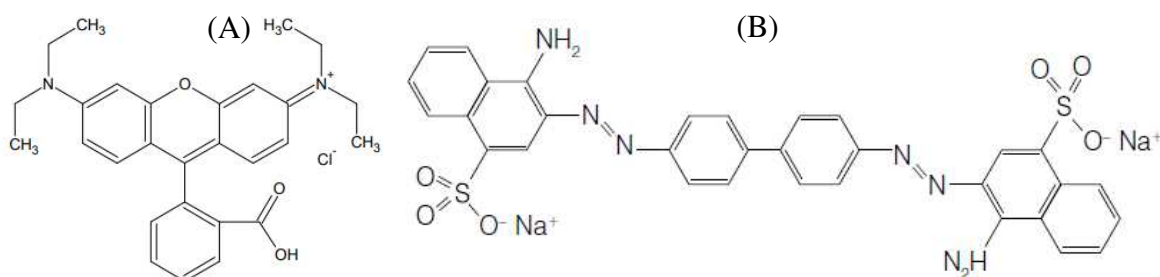
3.2.1 Adsorvatos

Foram utilizados dois corantes nos testes de adsorção: Rodamina B e Vermelho Congo. Os corantes foram selecionados devido às suas diferentes classes de ionização, sendo o corante Rodamina B um corante básico e o Vermelho Congo, ácido. Avaliou-se a influência do pH do meio na capacidade adsortiva dos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico para os diferentes corantes utilizados.

O corante Rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) é altamente solúvel em água, pertence à classe dos xantenos e é classificado como corante básico. O corante apresenta aplicações em indústrias de tingimento de ágatas, de alimentos para animais, têxteis, como traçador fluorescente em água e na produção de cartuchos de impressoras (CHEN, 2007; JAIN *et al.*, 2007; RICHARDSON, WILLSON e RUSCH, 2004). A sua toxicidade está associada às irritações em olhos, vias respiratórias e peles de animais e seres humanos. De acordo com McGregor *et al.* (1991) e Shimada *et al.* (1994), a Rodamina B apresenta carcinogenicidade e neurotoxicidade. A fórmula estrutural do corante Rodamina B é apresentada na Figura 4.1.

O Vermelho Congo ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) é um corante aniônico, solúvel em água, apresenta alta toxicidade e pode ser cancerígeno e mutagênico. A exposição ao corante pode causar reação alérgica e possível choque anafilático (BHATTACHARYYA e SHARMA, 2004). O corante consiste em uma molécula de difícil biodegradação devido à sua estabilidade estrutural. É usado em indústrias têxtil, de impressão, de papel, de borracha e de plásticos e no diagnóstico de amiloidose. A Figura 4.1 apresenta a fórmula estrutural do Vermelho Congo.

Figura 4.1 – Fórmulas estruturais dos corantes Rodamina B (A) e Vermelho Congo (B)



Fonte: Silva et al. (2017) e Rodrigues et al. (2010).

3.2.2 Influência do pH

A influência do pH do meio na capacidade adsortiva dos carvões ativados derivados de lodo foi avaliada. Soluções contendo os corantes foram preparadas e o pH inicial foi ajustado usando 0,1 mol/L de NaOH ou HCL, para os valores 4, 7 e 10. Massa de 0,2 g de KAC-B ou EAC-B foi colocada em contato com 50 ml de soluções contendo 70 mg/L de Rodamina B ou Vermelho Congo. As misturas foram agitadas durante 8 horas. Posteriormente, as amostras foram decantadas e as concentrações remanescentes das soluções contendo Rodamina B ou Vermelho Congo foram medidas em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UVmini-1240), nos comprimentos de onda de 550 e 498 nanômetros, respectivamente. A capacidade de adsorção (q_e) foi calculada de acordo com a Equação 4.1,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4.1)$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção (mg/g); C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg/L); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); V é o volume da solução (L); e m é a massa do adsorvente (g).

3.2.3 Cinética de Adsorção

O tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção foi determinado por meio de experimento em batelada utilizando um conjunto de frascos *erlenmeyer* de 250 mL contendo 0,50 g de adsorvente e 100 mL de solução de Rodamina B ou Vermelho Congo, com concentrações iniciais de 40 mg/L ou 400 mg/L, respectivamente. Os frascos foram agitados sobre uma mesa agitadora e alíquotas de 0,1 ml foram retiradas dos frascos em intervalos de 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 e 600 minutos. O pH inicial das soluções foi ajustado com soluções 0,1 mol/L de NaOH ou HCl, para os valores de 4, 7 e 10. As concentrações remanescentes de Rodamina B ou Vermelho Congo, em cada intervalo de tempo, foram medidas usando espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UVmini -1240) nos comprimentos de onda de 550 e 498 nanômetros, respectivamente. A eficiência de remoção para cada intervalo de tempo foi calculada usando a Equação 4.2. O tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção foi determinado quando a eficiência de remoção máxima foi alcançada.

$$E = \frac{C_0 - C_r}{C_0} * 100 \quad (4.2)$$

Onde: E é a eficiência de remoção (%); C₀ é a concentração inicial do adsorvato (mg/L); e C_r é a concentração remanescente do adsorvato (mg/L).

Para estudar a cinética de adsorção, foram utilizados os dados obtidos na determinação do tempo de adsorção. O estudo cinético para a Rodamina B foi realizado para as soluções com pH inicial 10, enquanto para o Vermelho Congo, utilizou-se as soluções com pH inicial 4. Estes valores de pH foram selecionados após determinação do pH ótimo de adsorção para cada corante. Após a obtenção das concentrações remanescentes nos diferentes intervalos de tempo, a quantidade de corante adsorvida por KAC-B e EAC-B foi calculada de acordo com a Equação 4.1. O estudo da cinética de adsorção dos corantes Rodamina B e Vermelho Congo foi realizado aplicando-se modelos amplamente utilizados em testes de adsorção aos dados experimentais.

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898). A Equação 4.3 apresenta a forma diferencial do modelo. Após a integração e aplicação das condições de contorno $q_e - q_t = 0$ em $t = 0$, a Equação 4.3 pode ser expressa pela Equação 4.4,

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (4.3)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4.4)$$

Onde: K₁ é a constante da taxa de adsorção de primeira ordem (min⁻¹) e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg/g).

O modelo de pseudo-segunda ordem foi sugerido por Ho e Mckay (1999) e é amplamente usado para prever dados experimentais de adsorção. A Equação 4.5 apresenta a forma diferencial do modelo e a Equação 4.6 apresenta a equação integrada, aplicando as condições de contorno $q_e - q_t = 0$ em $t = 0$,

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.5)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (4.6)$$

onde: K₂ é a constante da taxa de adsorção de segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹) e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg/g).

A Equação 4.7 descreve o modelo de Elovich (ELOVIC e LARINOV, 1962). Após a integração e aplicação das condições de contorno $q_e - q_t = 0$ em $t = 0$, a equação de Elovich pode ser expressa pela Equação 4.8,

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (4.7)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (4.8)$$

onde: q_t é a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg/g); α define a taxa inicial de adsorção (mg/g.min); e β é a constante de dessorção (mg/L).

O modelo de Weber-Morris (WEBER e MORRIS, 1963) é usado para descrever o processo de difusão intrapartícula. A Equação 4.9 expressa o modelo,

$$q_t = C + K_i t^{0.5} \quad (4.9)$$

onde: q_t é a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg/g); K_i é a constante de difusão intrapartícula (mg/g.min^{0.5}); e C é uma constante relacionada à extensão do efeito da camada limite (mg/g).

3.2.4 Isotermas de adsorção

Os testes de adsorção em batelada foram conduzidos utilizando-se um conjunto de frascos *erlenmeyer* de 150 mL contendo 0,2 g de adsorvente e 50 mL de solução de Rodamina B ou Vermelho Congo com concentrações iniciais variando de 10 a 70 mg/L e 50 a 170 mg/L, respectivamente. Os frascos foram agitados em mesa agitadora durante 6 horas, tempo suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção. Após decantação, as concentrações no equilíbrio foram medidas utilizando-se espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UVmini-1240) nos comprimentos de onda de 550 e 498 nanômetros, para determinação das concentrações remanescentes de Rodamina B e Vermelho Congo, respectivamente. A quantidade de corante adsorvido foi calculada utilizando-se a Equação 4.1.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos resultados dos testes de adsorção. O modelo de Langmuir considera adsorção em monocamada, na qual o adsorvato contém número limitado e distribuição homogênea dos sítios de adsorção. A Equação 4.10 representa o modelo proposto por Langmuir (1918),

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.10)$$

Onde: q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg); e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

O modelo de Freundlich pode ser aplicado para descrever sistemas heterogêneos e considera a adsorção multicamadas. A Equação 4.11 expressa o modelo proposto por Freundlich (1906),

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.11)$$

Onde: q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g); C_e é a concentração de equilíbrio da solução (mg/L); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

A combinação dos modelos Langmuir e Freundlich é representada pelo modelo Sips. A equação de Sips é usada para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção, bem como para contornar as limitações associadas ao aumento das concentrações do adsorvato no modelo de Freundlich (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020). A Equação 4.12 apresenta o modelo Sips (SIPS, 1948),

$$q_e = \frac{q_{\max} K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}} \quad (4.12)$$

onde: q_e é a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L); K_S é a constante de adsorção de Sips (L/mg); e n_s é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

3.2.5 Análise de erro

A adequação dos modelos para representar os dados experimentais foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2), da soma dos quadrados dos resíduos (SQR) (Equação 4.13) e do Qui-quadrado (χ^2) (Equação 4.14).

$$SQR = \sum_{i=1}^n (q_{calc} - q_{exp})_i^2 \quad (4.13)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{calc} - q_{exp})^2}{q_{exp}} \quad (4.14)$$

Onde: q_{calc} e q_{exp} são os valores da capacidade de adsorção (mg/g) obtidos pela aplicação do modelo e os valores experimentais, respectivamente.

Valores baixos de SQR indicam que o modelo se ajusta melhor aos valores experimentais. Se os dados do modelo forem semelhantes aos dados experimentais, o valor do χ^2 será um número pequeno e, se forem diferentes, o valor do χ^2 será um número grande (POSTAI *et al.*, 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência do pH

A influência do pH do meio na adsorção dos corantes Rodamina B e Vermelho Congo por KAC-B e EAC-B foi investigada variando o pH inicial das soluções. A Tabela 4.1 apresenta o efeito do pH nas capacidades de adsorção e eficiências de remoção dos corantes.

Tabela 4.1 – Influência do pH inicial nas capacidades de adsorção e eficiência de remoção dos corantes Rodamina B e Vermelho Congo

Carvão ativado	pH	Rodamina B		Vermelho Congo	
		q_e (mg/g)	E (%)	q_e (mg/g)	E (%)
KAC-B	4	4,0159	24,5518	8,0727	45,1714
	7	6,0041	34,3097	7,2609	42,1269
	10	9,9552	60,5555	5,6647	32,8322
EAC-B	4	6,7213	40,8134	13,8320	77,2458
	7	11,0478	63,1569	10,3994	65,0427
	10	11,9224	72,5197	8,7100	52,8539

Os valores da Tabela 4.1 mostram um aumento na capacidade de adsorção e eficiência de remoção com um aumento no pH inicial para a remoção da Rodamina B, tanto para KAC-B quanto para EAC-B. Para o Vermelho Congo, o fenômeno oposto foi observado, pois a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção foram reduzidas com o aumento do pH inicial. Este comportamento pode ser explicado pelo pH_{PCZ} dos materiais, bem como pela natureza iônica dos corantes. Em pH 4, ambos os adsorventes apresentaram carga positiva, resultando na repulsão de moléculas carregadas positivamente e na atração de adsorvatos carregados

negativamente. Isso explica a maior quantidade de Vermelho Congo adsorvida em pH 4, bem como a maior quantidade de Rodamina B adsorvida em pH 10.

Pelos dados apresentados na Tabela 4.1, o EAC-B apresentou maior capacidade de adsorção e eficiência de remoção para ambos os corantes. Isso pode ser explicado pela distribuição do tamanho dos poros do adsorvente. O poro serve como passagem através da qual o adsorvato consegue se aproximar dos microporos, o que sugere que o acesso de ambos os corantes foi favorecido pelos mesoporos, com maior tamanho. Conforme apresentado anteriormente, o EAC-B apresentou maior volume de mesoporos do que o KAC-B, permitindo o acesso do adsorvato aos sítios adsortivos e aumentando a capacidade adsortiva.

4.2 Cinética de adsorção

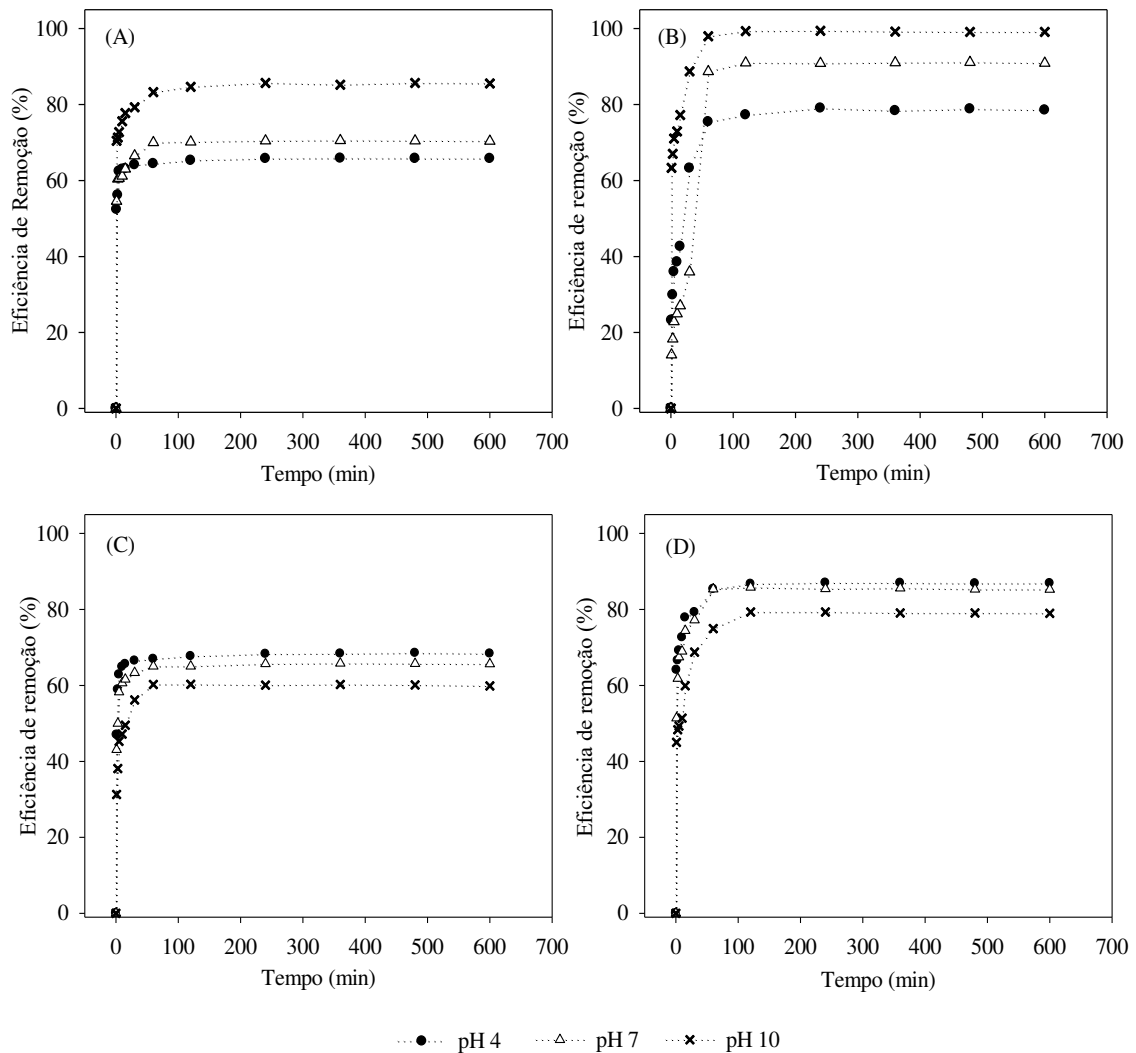
O tempo necessário para os adsorventes KAC-B e EAC-B atingirem o equilíbrio de adsorção foi obtido a partir do cálculo das eficiências de remoção dos corantes em diferentes intervalos de tempo. Os experimentos foram realizados em pH 4, 7 e 10. A Figura 4.2 mostra as eficiências de remoção de adsorção de Rodamina B e Vermelho Congo em função do tempo de contato. As eficiências de remoção aumentaram conforme o tempo de contato aumentou. A eficiência máxima de remoção dos corantes foi alcançada em menos de 120 minutos para ambos os adsorventes.

Em 60 minutos, KAC-B apresentou eficiências de remoção de Rodamina B de 64,38%, 70,02% e 83,28% em pH 4, 7 e 10, respectivamente. As eficiências de remoção de Vermelho Congo por este adsorvente, no mesmo intervalo de tempo, foram 66,94%, 65,05% e 60,23%, respectivamente. EAC-B, por outro lado, apresentou eficiências de remoção de 75,45%, 88,71% e 97,97% para Rodamina B e 85,33%, 85,16% e 74,97% para Vermelho Congo (em pH 4, 7 e 10, respectivamente). Após 60 minutos de adsorção, as eficiências de remoção dos corantes para os diferentes valores de pH estavam próximas do valor máximo, conforme apresentado na Figura 4.2. Para períodos superiores a 60 minutos, a adsorção dos corantes foi aumentada, porém a uma taxa muito mais lenta, provavelmente devido à difusão nos poros.

Foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula para o estudo cinético. Embora o método de regressão linear seja o mais utilizado para o cálculo dos parâmetros dos modelos, o processo de linearização altera as variáveis independentes-dependentes, podendo propagar erros na estimação dos parâmetros (WANG e GUO, 2020). Portanto, as equações foram aplicadas em

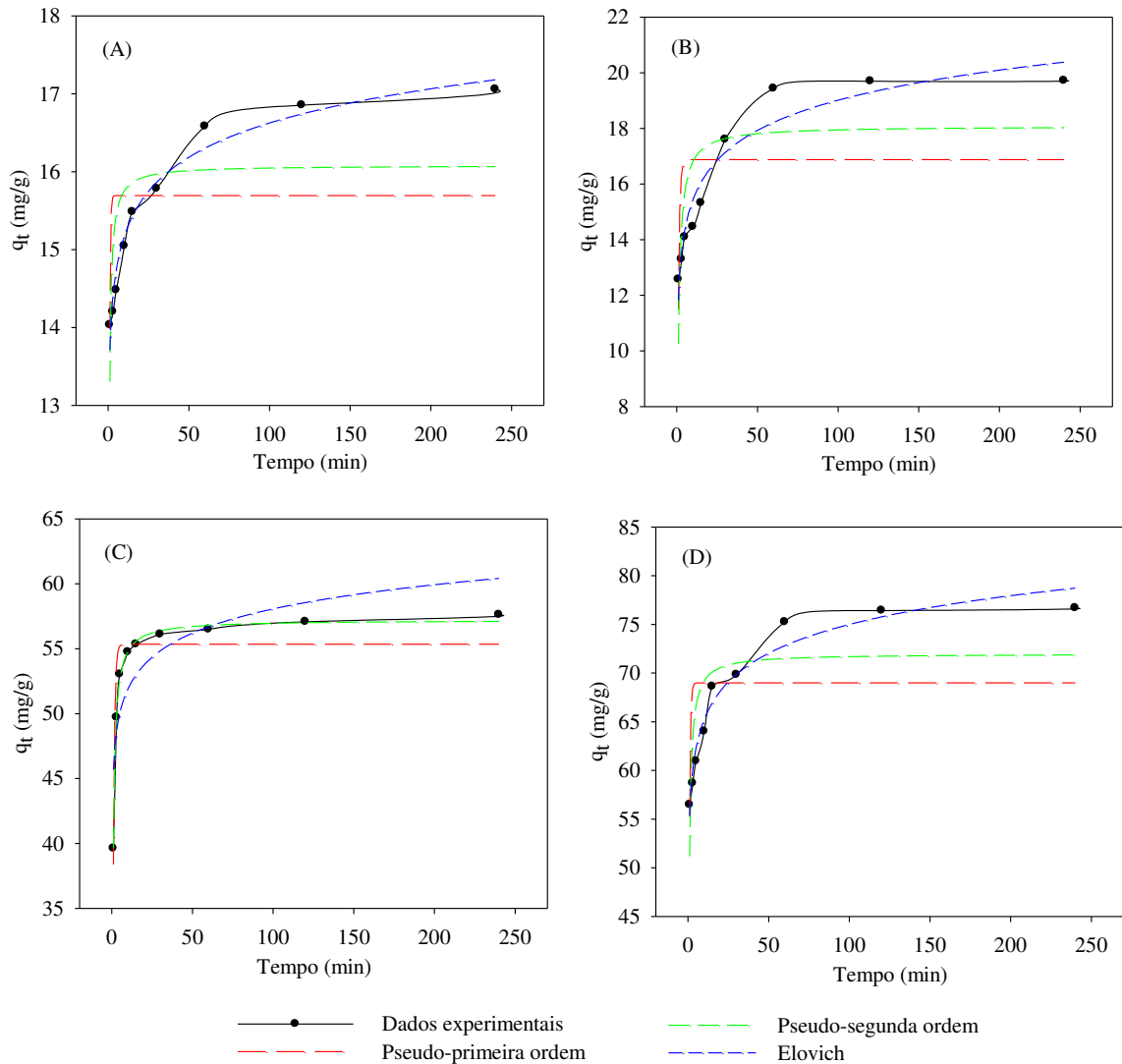
sua forma não linear, pois a regressão não linear fornece estimativas consistentes e precisas para os parâmetros do modelo (EL-KHAIARY, MALASH e HO, 2010).

Figura 4.2 – Eficiências de remoção de Rodamina B por KAC-B (A), Rodamina B por EAC-B (B), Vermelho Congo por KAC-B (C) e Vermelho Congo por EAC-B (D), em diferentes condições de pH iniciais



A Figura 4.3 ilustra os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich ajustados aos dados experimentais obtidos para adsorção de Rodamina B em pH 10 e de Vermelho Congo em pH 4. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos após a modelagem. As taxas decrescentes de adsorção do corante observadas foram provavelmente devido à difusão lenta das moléculas dos corantes nos poros e ao número decrescente de sítios de adsorção.

Figura 4.3 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich ajustados aos dados experimentais obtidos para adsorção de Rodamina B por KAC-B (A), Rodamina B por EAC-B (B), Vermelho Congo por KAC-B (C) e Vermelho Congo por EAC-B (D)



O ajuste dos modelos cinéticos foi avaliado pelo R^2 e pelas funções de erro SQR e χ^2 , apresentados na Tabela 4.2. Seus valores indicaram que o modelo de Elovich foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção de Rodamina B por KAC-B e EAC-B e aos dados de adsorção de Vermelho Congo por EAC-B. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste para os dados de adsorção de Vermelho Congo por KAC-B. Os valores de R^2 foram maiores que 0,92 e as curvas previstas mostraram concordância com os dados experimentais (Figura 4.3).

Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para remoção de Rodamina B e Vermelho Congo por KAC-B e EAC-B

Modelo		Rodamina B		Vermelho Congo	
		KAC-B	EAC-B	KAC-B	EAC-B
Pseudo-primeira ordem	q_e	15,6937	16,8799	55,3501	68,9983
	K_1	2,2128	1,1432	1,1820	1,6124
	R^2	0,2316	0,2617	0,8642	0,2961
	SQR	8,1099	49,1501	33,4331	340,2965
	χ^2	0,5223	3,0555	0,6586	5,1239
Pseudo-segunda ordem	q_e	16,0796	18,0829	57,2139	71,9760
	K_2	0,2981	0,0723	0,0394	0,0342
	R^2	0,5442	0,5959	0,9886	0,9424
	SQR	4,7487	26,53	0,7316	171,2651
	χ^2	0,3087	1,7381	0,0132	2,6387
Elovich	β	1,5785	0,6400	0,3720	0,2344
	α	1580605410,1144	3006,5698	64774099,5029	1842263,2329
	R^2	0,9545	0,9225	0,7118	0,9532
	SQR	0,3376	4,4229	72,5824	19,5551
	χ^2	0,0226	0,2705	1,5802	0,2835

O modelo de pseudo-segunda ordem indica que a taxa de adsorção de Vermelho Congo pelo KAC-B seguiu um mecanismo de segunda ordem. A capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 57,2139 mg/g e a constante de pseudo-segunda ordem foi de 0,0394 g/mg.min. O modelo de pseudo-segunda ordem representa bem o estágio inicial e final do processo de adsorção, e indica que a cinética de adsorção é dominada pela adsorção em sítios ativos de adsorção (WANG e GUO, 2020).

As suposições básicas do modelo de Elovich são que a superfície sólida é energeticamente heterogênea e que a dessorção e as interações entre as espécies adsorvidas não afetam substancialmente a cinética de adsorção (FERREIRA *et al.*, 2019). Este modelo assume que a taxa de adsorção do soluto diminui exponencialmente conforme a quantidade de soluto adsorvido aumenta (KAJJUMBA *et al.*, 2019). Conforme as suposições do modelo, adsorção devido às ligações eletrostáticas ocorreu na adsorção de Rodamina B por ambos os adsorventes e na adsorção de Vermelho Congo pelo EAC-B, e mais de uma etapa esteve envolvida no processo de adsorção. A taxa de adsorção inicial (α) apresentou valores elevados, conforme apresentado na Tabela 4.2. O coeficiente de dessorção (β) apresentou valores de 1,5785 mg/L, 0,6400mg/L e 0,2344 mg/L para a adsorção de Rodamina B pelo KAC-B, Rodamina B por EAC-B e Vermelho Congo por EAC-B, respectivamente.

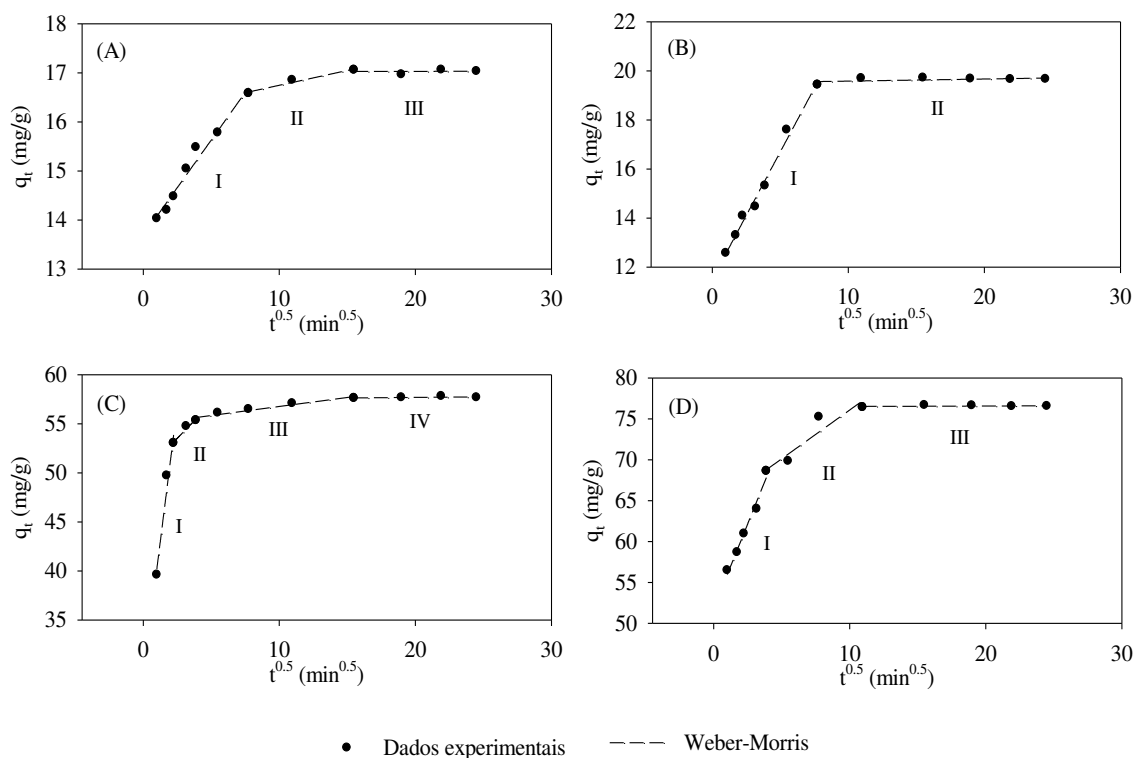
O modelo de difusão intrapartícula (Weber-Morris) tem sido amplamente utilizado para examinar a etapa de limitação da taxa de adsorção (WANG e GUO, 2020). Para visualizar a influência da resistência à transferência de massa na ligação dos corantes aos adsorventes, os

dados cinéticos foram então analisados usando o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris. A constante de difusão intrapartícula (K_i) pode ser obtida a partir da inclinação do gráfico de q_t versus $t^{0.5}$. Se este gráfico passar pela origem, a difusão intrapartícula é a etapa de controle da taxa de adsorção (VIJAYARAGHAVA, PALANIVELU e VELAN, 2006). Os valores de C fornecem informações sobre a espessura da camada limite e, geralmente, quanto maior a interceptação, maior é o efeito da camada limite (FERREIRA *et al.*, 2019).

A Figura 4.4 mostra os gráficos de q_t versus $t^{0.5}$, com multilinearidade claramente observada em todas as situações. Isso implica que o processo de adsorção envolveu mais de um estágio cinético. Os gráficos não passaram pela origem, indicando que a difusão intrapartícula estava envolvida nos processos de adsorção, mas não era o único mecanismo de limitação da taxa de adsorção (FERREIRA *et al.*, 2019). Conforme observado, a adsorção de Rodamina B por KAC-B apresentou três estágios. Uma fração linear inicial até $t^{0.5} < 7,743$ (I) foi atribuída à difusão intrapartícula de Rodamina B pelos poros maiores de KAC-B e foi o estágio de adsorção relativamente mais rápido, com K_i de $0,3885 \text{ mg/g.min}^{0.5}$ e C de $13,6857 \text{ mg/g}$. Uma segunda fração linear de $7,743 < t^{0.5} < 15,4916$ (II) foi atribuída à difusão intrapartícula em poros menores, e foi um processo retardado. A constante de difusão intrapartícula calculada K_i foi $0,0614 \text{ mg/g.min}^{0.5}$ e C foi $16,1416 \text{ mg/g}$. A terceira porção linear de $t^{0.5} > 15,4919$ (III) foi atribuída ao estágio de equilíbrio. A influência da difusão intrapartícula também foi observada para adsorção de Rodamina B por EAC-B (I), sendo que o K_i e C foram $1,0585 \text{ mg/g.min}^{0.5}$ e $11,5131 \text{ mg/g}$, respectivamente. A segunda etapa de $t^{0.5} > 7,7460$ (II) foi atribuída ao equilíbrio.

O gráfico de q_t versus $t^{0.5}$ para adsorção de Vermelho Congo por KAC-B também apresentou diferentes estágios. O primeiro estágio de $t^{0.5} < 2,2361$ (I) correspondeu à adsorção superficial do corante. O segundo estágio (II) apresentou K_i de $1,4340 \text{ mg/g.min}^{0.5}$ e C de $49,933 \text{ mg/g}$ e foi atribuído à difusão intrapartícula. O terceiro estágio (III) pode ser considerado como a difusão através de poros menores ($K_i = 0,1836 \text{ mg/g.min}^{0.5}$ e $C = 54,9231 \text{ mg/g}$), que é seguido pelo equilíbrio, representado pelo quarto estágio (IV) apresentado na Figura 4.4. A adsorção de Vermelho Congo pelo EAC-B apresentou multilinearidade, com três estágios cinéticos. O primeiro (I) correspondeu à adsorção superficial, o segundo (II) à difusão intrapartícula e o terceiro (III) ao equilíbrio. O K_i calculado para a adsorção de Vermelho Congo por EAC-B foi $1,1936 \text{ mg/g.min}^{0.5}$ e C foi $64,1501 \text{ mg/g}$. De acordo com os valores de C obtidos em cada estágio cinético, o grande desvio da origem para a adsorção de Vermelho Congo por ambos os adsorventes mostra que a difusão na camada limite afeta substancialmente o processo de adsorção.

Figura 4.4 – Gráficos de q_t versus $t^{0.5}$ e modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris ajustado aos dados experimentais obtidos para adsorção de Rodamina B por KAC-B (A), Rodamina B por EAC-B (B), Vermelho Congo por KAC-B (C) e Vermelho Congo por EAC-B (D)



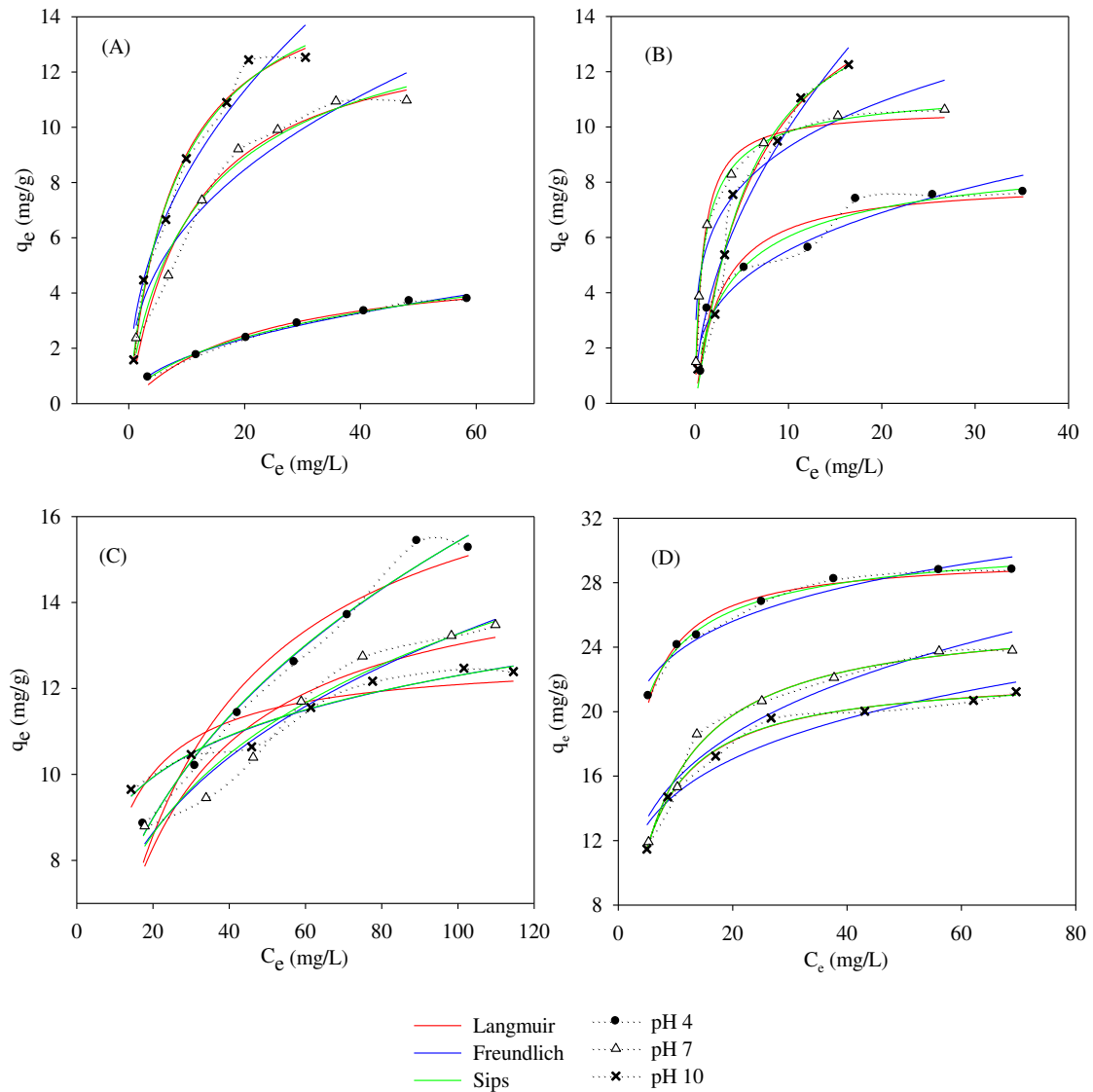
4.3 Isotermas de adsorção

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos dados experimentais de adsorção em diferentes condições de pH iniciais, a fim de encontrar a equação mais adequada para explicar a relação entre q_e e C_e . A Figura 4.5 mostra os dados experimentais de adsorção e isotermas resultantes do ajuste dos modelos matemáticos não lineares para a adsorção de Rodamina B e Vermelho Congo. Os parâmetros obtidos para os diferentes modelos são apresentados na Tabela 4.3.

Além da avaliação do valor de R^2 para determinar o modelo com melhor ajuste aos dados experimentais, o SQR e o χ^2 também foram avaliados. O modelo que melhor descreveu a adsorção de Rodamina B por KAC-B e EAC-B e a adsorção de Vermelho Congo pelo EAC-B foi o modelo de Sips, de acordo com os valores de R^2 , SQR e χ^2 . A adsorção de Rodamina B por EAC-B em pH 4 e 10 apresentou menores valores de χ^2 com o modelo de Langmuir; entretanto, a remoção do corante ainda apresentou valores de SQR mais baixos e R^2 mais próximos da unidade, de forma que o modelo de Sips representou bem seu comportamento

adsorvivo. A adsorção de Vermelho Congo por KAC-B foi melhor descrita pelo modelo de Freundlich, mas também apresentou um bom ajuste ao modelo de Sips.

Figura 4.5 – Modelos de Langmuir, Freundlich e Sips ajustados aos dados experimentais obtidos para adsorção de Rodamina B por KAC-B (A), Rodamina B por EAC-B (B), Vermelho Congo por KAC-B (C) e Vermelho Congo por EAC-B (D)



Em conformidade com os pressupostos do modelo de Freundlich, a sua equação não impõe quaisquer requisitos quanto à cobertura da área superficial. Normalmente, a adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10 (DELLE-SITE, 2001) e um valor de $1/n$ entre 0 e 1 indica uma isoterma de adsorção favorável. A partir dos parâmetros de Freundlich obtidos para adsorção de Vermelho Congo por KAC-B, o material apresentou adsorção favorável nos três pHs testados, com forte afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. De acordo com o

modelo de Freundlich, o adsorvente apresenta uma superfície heterogênea com energia de adsorção distribuída exponencialmente, que é a energia produzida a partir da interação adsorvato-adsorvato (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020). Portanto, o mecanismo de adsorção de Vermelho Congo usando KAC-B envolve a interação entre as moléculas adsorvidas e as moléculas em solução, implicando em adsorção em multicamadas. De acordo com o modelo, a capacidade de adsorção aumenta à medida que o valor da concentração de equilíbrio aumenta. Porém, em situações reais de adsorção, a ocorrência desse fenômeno é fisicamente impossível, levando à conclusão de que a equação não se ajusta bem a dados experimentais que apresentam valores elevados de C_e (COONEY, 1998). Portanto, não foi possível calcular o valor da capacidade máxima de adsorção do Vermelho Congo por KAC-B usando o modelo de Freundlich.

Tabela 4.3 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos Langmuir, Freundlich e Sips para remoção de Rodamina B e Vermelho Congo por KAC-B e EAC-B

Modelo	Rodamina B						Vermelho Congo						
	KAC-B			EAC-B			KAC-B			EAC-B			
	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH ₁₀	pH 4	pH 7	pH 10	
Lang	q_{max}	5,2578	13,9379	16,2078	8,0662	10,6484	17,3906	18,4908	15,1826	12,7452	29,6497	26,1638	22,4830
	K_L	0,0441	0,0914	0,1258	0,3580	1,2502	0,1477	0,0432	0,0603	0,1844	0,2104	0,1544	0,2112
	R^2	0,9842	0,9731	0,9876	0,9402	0,9893	0,9754	0,9417	0,8914	0,8432	0,9272	0,9880	0,9932
	SQR	0,1060	1,7728	1,2964	2,1456	0,7718	2,4703	2,1856	2,2966	1,1315	3,7650	1,4414	0,5349
	χ^2	0,0888	0,5183	0,1709	0,5291	0,2132	0,6693	0,1971	0,2365	0,1047	0,1501	0,0831	0,0286
	K_F	0,5546	2,5834	2,9405	2,6650	5,3798	3,0107	3,2825	3,8895	6,6673	15,4094	9,0804	9,4203
Freu	$1/n$	0,4818	0,3961	0,4503	0,3175	0,2363	0,5190	0,3360	0,2665	0,1330	0,1379	0,2388	0,1982
	N	2,0756	2,5246	2,2207	3,1496	4,2319	1,9268	2,9762	3,7523	7,5188	7,2516	4,1876	5,0454
	R^2	0,9925	0,9492	0,9612	0,9207	0,9217	0,9594	0,9843	0,9600	0,9528	0,9713	0,9322	0,9235
	SQR	0,0502	3,3438	4,0517	2,8430	5,6593	4,0817	0,5883	0,0845	0,3409	1,4849	8,1663	5,9873
	χ^2	0,0168	0,4925	1,0386	1,4088	1,9592	0,8698	0,0440	0,0822	0,0309	0,0580	0,4959	0,3883
	q_{max}	10,2036	15,6904	17,3668	9,6386	11,5836	15,6089	219,8561	36,7032	67,2075	47,1315	26,2235	22,3629
Sips	n_s	0,6472	0,8335	0,9138	0,7202	0,7539	1,1401	0,3557	0,3805	0,1590	0,2995	0,9922	1,0244
	K_{LF}	0,0441	0,1077	0,1293	0,3181	0,9843	0,1473	0,0147	0,0981	0,1077	0,4008	0,1562	0,2039
	R^2	0,9954	0,9756	0,9883	0,9505	0,9986	0,9759	0,9839	0,9549	0,9515	0,9741	0,9889	0,9932
	SQR	0,0312	1,6045	1,2210	1,7771	0,0976	2,4246	0,6041	0,9528	0,3504	1,3397	1,4407	0,5306
	χ^2	0,0118	0,3399	0,1525	0,6437	0,0142	0,7343	0,0467	0,0953	0,0318	0,0524	0,0829	0,0283

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e é usado para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção, bem como para contornar as limitações associadas ao aumento das concentrações do adsorvato no modelo de Freundlich (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020). O modelo de Sips é válido para prever sistemas de adsorção heterogêneos e adsorção localizada sem interação adsorvato-adsorvato; conseqüentemente, a equação é usada para descrever sistemas de adsorção em monocamada (SAADI *et al.*, 2015). Quando a

concentração de adsorvato é baixa, o modelo de Sips é reduzido ao modelo de Freundlich, enquanto em altas concentrações, o modelo prevê a adsorção em monocamada do modelo de Langmuir (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020). A constante n_s é frequentemente considerada como o fator de heterogeneidade, e a heterogeneidade do sistema pode derivar do adsorvente ou do adsorvato, ou uma combinação de ambos (SAADI *et al.*, 2015). Quando entre 0 e 1, n_s descreve a heterogeneidade do sistema. Quanto menor o valor de n_s , mais heterogêneo é o adsorvente. Valores próximos a 1 indicam um sólido com sítios de ligação relativamente homogêneos e, quando igual a 1, a equação de Langmuir é recuperada (SAADI *et al.*, 2015). A partir dos resultados de n_s apresentados na Tabela 4.3, o aumento no pH do meio gerou menos sítios de ligação heterogêneos para adsorção de Rodamina B por KAC-B e EAC-B, e para Vermelho Congo por EAC-B.

A partir da equação de Sips, é possível determinar a capacidade máxima de remoção dos adsorventes. De acordo com os resultados obtidos no experimento para a determinação do tempo de adsorção e a influência do pH inicial, a capacidade de adsorção do material dependeu do pH do meio e da natureza iônica dos corantes. Conforme obtido a partir dos parâmetros do modelo Sips, KAC-B e EAC-B apresentaram capacidades adsorptivas máximas de Rodamina B de 17,3668 mg/g e 15,6089 mg/g, respectivamente, em pH 10.

A adsorção de Vermelho Congo por KAC-B foi melhor descrita pelo modelo de Freundlich, por meio do qual não é possível deduzir a capacidade máxima de adsorção. O modelo de Sips também apresentou um bom ajuste aos dados, porém a capacidade máxima de adsorção obtida com o modelo foi obviamente superestimada (219,8561 mg/g). Além disso, a tendência de obtenção de uma capacidade máxima menor com o aumento do pH não foi observada para a remoção de Vermelho Congo pelo KAC-B, de acordo com os parâmetros de Sips. O cálculo da capacidade máxima de adsorção de Vermelho Congo por KAC-B pelo modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9417$) foi de 18,4908 mg/g. O modelo de Sips também descreveu melhor a adsorção de Vermelho Congo por EAC-B e o adsorvente apresentou uma capacidade adsorptiva máxima de 47,1315 mg/g em pH 4.

Em trabalhos encontrados na literatura, os resultados obtidos para a adsorção de Rodamina B por carvões derivados de lodo apresentaram capacidades máximas de adsorção de 27,2 mg/g (ZOU *et al.*, 2013) e 3,44 mg/g (JU *et al.*, 2008). Bhatnagar e Jain (2005) usaram lodo da indústria siderúrgica e encontraram uma capacidade máxima de remoção de 91,1 mg/g para Rodamina B. Para adsorção do corante usando bagaço de coco, Ferreira *et al.* (2019) encontraram uma capacidade máxima de adsorção de 30,20 mg/g. Para adsorção de Vermelho

Congo, os resultados obtidos em outros trabalhos foram 513 mg/g para lodo de hidróxido de metal eletrocoagulado (GOLDER, SAMANTA e RAY, 2006), 189 mg/g para adsorventes à base de carvão (LORENC-GRABOWSKA e GRYGLEWICZ, 2007) e 34,36 mg/g para resíduos de café (WONG *et al.*, 2020). Conforme observado, os resultados variaram de acordo com o trabalho. Isso deve-se aos diferentes parâmetros experimentais utilizados nos estudos, bem como aos diferentes tipos de adsorventes. Em algumas situações, os resultados para a capacidade máxima de adsorção obtidos neste trabalho foram melhores, como no caso da remoção de Rodamina B por Ju *et al.* (2008), e remoção de Vermelho Congo por Wong *et al.* (2020). A maioria desses trabalhos limitou o estudo adsorptivo de Rodamina B e Vermelho Congo à aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, e descreveu o equilíbrio de adsorção através dos modelos de Langmuir ou Freundlich.

5 CONCLUSÕES

Os carvões ativados derivados de subprodutos de fábrica de polpa celulósica apresentam resultados promissores para adsorção de corantes. A ativação com LCPE foi comparável à ativação com KOH, um agente ativante comprovadamente eficiente. De fato, EAC-B apresentou maior capacidade de adsorção e eficiência de remoção para ambos os corantes utilizados, provavelmente devido ao seu maior volume de mesoporos, que permitem o acesso do adsorvato aos sítios adsorptivos. A difusão intrapartícula desempenhou um papel importante na adsorção dos corantes, porém não foi a única etapa determinante da taxa de adsorção. O mecanismo de adsorção dos corantes envolveu forças eletrostáticas existentes entre a superfície heterogênea do adsorvente e a carga iônica dos corantes. A formação de uma monocamada provavelmente ocorreu para ambos os corantes, e as taxas de adsorção diminuíram devido à difusão nos poros e à redução dos sítios ativos de adsorção.

CAPÍTULO 5: Tratamento terciário de efluente industrial por carvão ativado derivado de lodo biológico regenerado

1 INTRODUÇÃO

A indústria de polpa celulósica possui um importante papel no cenário econômico, ambiental e social do mundo. Uma série de subprodutos é gerada ao longo da cadeia produtiva e, muitas vezes, estes subprodutos são considerados resíduos. A busca por soluções sustentáveis e ecologicamente corretas para o gerenciamento dos subprodutos das fábricas de polpa celulósica é importante, principalmente devido ao crescente interesse na economia circular (GHERGHEL, TEODOSIU e GISI, 2019).

Dentre os subprodutos gerados pelas fábricas de polpa celulósica, o lodo biológico gerado na ETE representa uma das maiores preocupações. Esse subproduto é gerado após o tratamento biológico, é composto principalmente por materiais orgânicos e a sua destinação final é um dos principais desafios para o gerenciamento de resíduos das fábricas.

O lodo é usualmente destinado à aplicação no solo (reutilizado como fertilizante), incineração (para geração de energia) ou aterro (DEVI e SAROHA, 2017; SMITH *et al.*, 2009). No entanto, a aplicação no solo, quando realizado de forma incorreta, pode reduzir a fertilidade da terra e causar danos ambientais ao solo, vegetação e animais; a incineração apresenta alto custo financeiro e produz gases de efeito estufa e outros compostos tóxicos; e a deposição em aterro não é uma opção sustentável, apresenta custos crescentes de disposição e regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas (DEVI e SAROHA, 2017; FOLGUERAS *et al.*, 2003). Embora considerado resíduo, o lodo pode ser usado como um subproduto, substituindo assim uma quantidade equivalente de materiais que, de outra forma, precisariam ser produzidos a partir de recursos não renováveis (FIJALKOWSKI *et al.*, 2017; GHERGHEL, TEODOSIU e GISI, 2019). Portanto, a busca por novas opções de reaproveitamento e valorização do lodo biológico é foco de interesse das indústrias.

A carbonização do lodo biológico é um processo atraente porque possibilita a redução do volume de lodo e a produção de carvão ativado. O adsorvente produzido a partir de lodo biológico pode então ser usado na remoção de diferentes compostos pelo processo de adsorção: metais pesados, corantes, fenol e fosfato, entre outros (CHEN, JEYASEELAN e GRAHAM, 2002; DEVI e SAROHA, 2017; LI, GONG e ABIDA, 2019). Logo, pode ser utilizado no tratamento terciário de efluentes industriais, que contêm uma mistura de compostos e tornam

todo o mecanismo de adsorção mais complexo. Nos efluentes industriais, a presença de vários componentes ocorre simultaneamente, desencadeando uma competição entre estes pelos sítios ativos de adsorção. A ETE é responsável por reduzir o conteúdo de contaminantes nos efluentes, e o tratamento secundário costuma ser suficiente para atender aos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação ambiental. No entanto, o efluente secundário ainda contém quantidades variáveis de constituintes residuais suspensos, coloidais e dissolvidos (METCALF e EDDY, 2013), devido à recalcitrância do efluente.

A adsorção em carvão ativado é uma alternativa de tratamento terciário de efluentes industriais, sendo capaz de reduzir teores de compostos orgânicos, sólidos suspensos e cor (NAWAZ e AHSAN, 2014). Uma opção de tratamento com materiais adsorventes envolve a mistura do carvão ativado em um processo unitário, seguido de sedimentação ou filtração para remoção do adsorvente utilizado (METCALF e EDDY, 2013). Além disso, a viabilidade econômica do material depende de um meio eficiente de regenerar o carvão ativado após o esgotamento de sua capacidade adsortiva. Normalmente, parte da capacidade adsortiva do carbono (cerca de 4 a 10%) é perdida no processo de regeneração, e entre 4 a 8% de massa de carvão é perdida devido ao atrito, abrasão e manuseio do material (METCALF e EDDY, 2013).

Embora alguns estudos encontrados na literatura abordem a regeneração de carvões ativados derivados de lodos (GUPT e GARG, 2019; LI *et al.*, 2011b), no entendimento deste trabalho, não existem estudos envolvendo ciclos sucessivos de regeneração térmica do carvão ativado derivado de lodos e sua aplicação no tratamento terciário de efluentes.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção em carvão ativado derivado de lodo biológico como tratamento terciário de efluente industrial combinado com sedimentação ou filtração por membrana. Posteriormente, uma avaliação da influência da regeneração do carvão ativado nas propriedades do efluente final foi investigada.

3 METODOLOGIA

3.1 Coleta do efluente

O efluente industrial foi coletado em uma fábrica de papel reciclado localizada no Estado de Minas Gerais, Brasil, após tratamento por lodos ativados. O efluente de fábrica de

papel reciclado foi caracterizado pela determinação do pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez. As análises foram realizadas conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

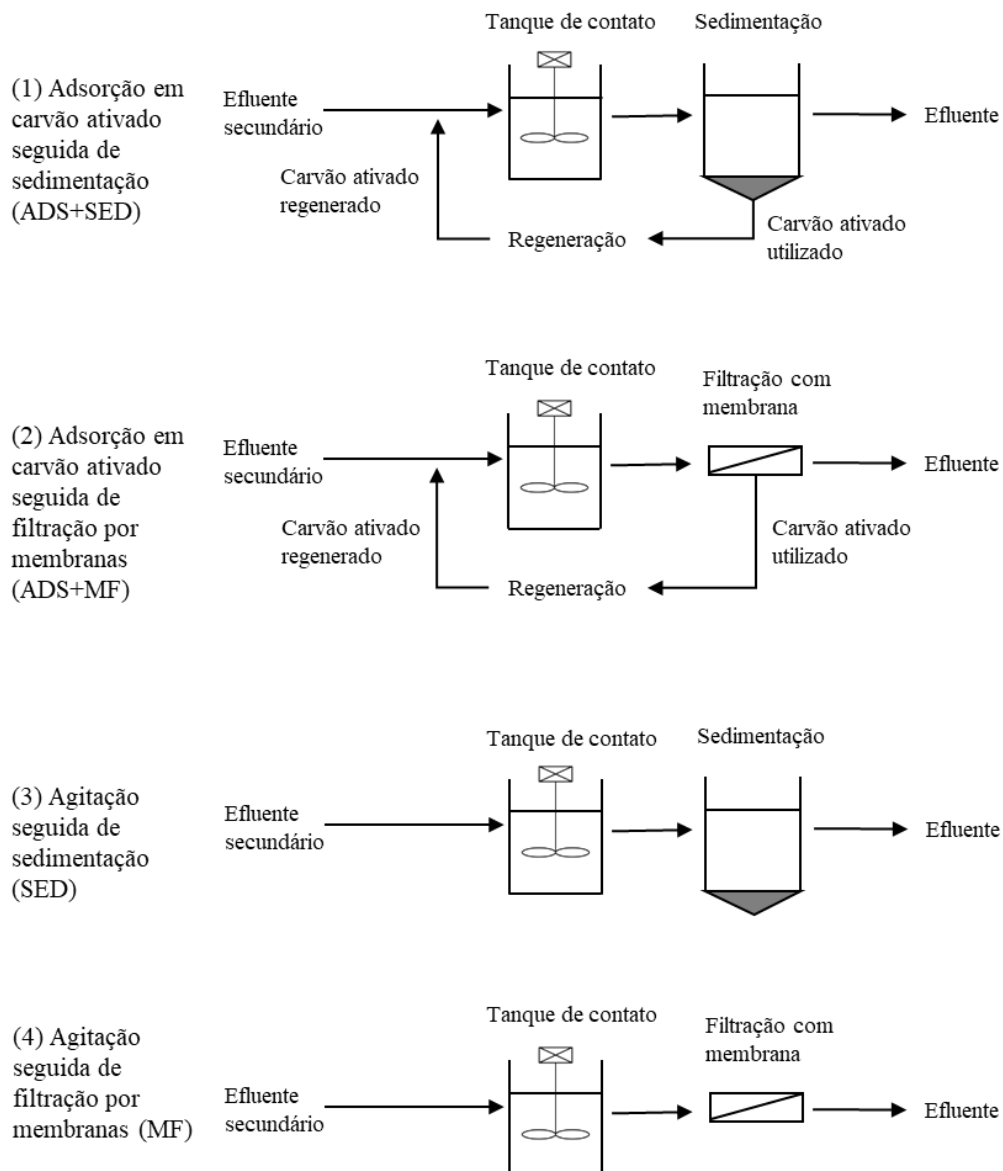
3.2 Experimentos de adsorção em batelada

Para os experimentos de adsorção, utilizou-se o carvão derivado de lodo biológico ativado com o lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático (LCPE) da caldeira de recuperação de uma fábrica de polpa celulósica, sob taxa de aquecimento de 3,5 °C/min e proporção de ativante:lodo de 2:1. Conforme apresentado nos capítulos anteriores, este carvão ativado foi denominado EAC-B.

Os experimentos de adsorção em batelada foram realizados usando EAC-B em efluente industrial e água destilada. A água destilada foi usada como controle para verificar os efeitos do EAC-B em um meio sem adsorvatos e para verificar os efeitos da regeneração na ausência de compostos adsorvidos na superfície do adsorvente. Os experimentos com o efluente foram realizados em triplicata e à temperatura ambiente.

Uma massa de aproximadamente 60 gramas do EAC-B foi misturada com efluente ou água destilada. A mistura em cada recipiente foi agitada com lâmina de agitação de 7,62 centímetros, a 120 rpm durante 6 horas. Após o tempo de agitação, parte do efluente foi sedimentado por uma hora e parte foi filtrado com membrana de 0,45 µm, a fim de analisar os efeitos dos tratamentos combinados de adsorção em EAC-B seguido por sedimentação (ADS+SED) ou filtração por membrana (ADS+MF). Um recipiente somente com efluente também foi colocado sob agitação, a fim de se obter os efeitos da agitação seguida de sedimentação (SED) ou filtração por membrana (MF) na ausência de EAC-B. Foram determinados o pH, condutividade elétrica, cor, DQO total e turbidez do efluente após a adsorção. As análises foram realizadas conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). A Figura 5.1 apresenta um fluxograma com o resumo esquemático dos procedimentos realizados neste capítulo.

Figura 5.1 – Resumo esquemático dos procedimentos realizados nos experimentos de adsorção com carvão ativado, seguidos de sedimentação ou filtração por membranas.



Fonte: O autor.

O EAC-B utilizado foi reservado após a adsorção e regenerado termicamente. Posteriormente, um novo ciclo de adsorção foi realizado sob as mesmas condições anteriores. Ao todo, foram realizados 7 ciclos de adsorção-regeneração para avaliar a influência da regeneração na capacidade adsortiva do EAC-B.

O volume inicial de água destilada ou efluente colocado em contato com o EAC-B foi de 1,5 litros. Após cada etapa de regeneração, foi observada uma redução da massa do adsorvente devido à perda de massa originada pela regeneração e pelo manuseio do material após cada ciclo de adsorção. Portanto, o volume de efluente colocado em contato com o carvão

ativado recuperado foi calculado de acordo com o rendimento de massa do EAC-B, com o objetivo de manter a relação proporcional entre o volume do efluente e a massa do EAC-B regenerado. O rendimento em massa após a regeneração e os volumes de efluentes usados nos testes em batelada são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Volume de efluente utilizado nos experimentos de adsorção, calculado de acordo com o rendimento de massa do EAC-B.

Ciclo	Massa de EAC-B (g)	Rendimento do EAC-B após regeneração (%)	Volume de efluente (L)
1	60,0244	100,00	1,500
2	56,2371	93,69	1,405
3	51,7049	86,14	1,292
4	50,1663	83,58	1,254
5	48,5557	80,89	1,213
6	46,1544	76,89	1,153
7	44,6212	74,34	1,115

As eficiências de remoção de cor, COD e turbidez foram calculadas de acordo com a Equação 5.1, enquanto a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (q_e) foi calculada de acordo com a Equação 5.2.

$$E (\%) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_e} \quad (5.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5.2)$$

Onde: E é a eficiência de remoção; C_0 é a concentração inicial; C_e é a concentração de equilíbrio; V é o volume do efluente (L); e m é a massa de adsorvente (g).

3.3 Regeneração do carvão ativado

Foi realizada regeneração térmica do EAC-B após adsorção com efluente e água destilada. O EAC-B saturado foi disposto em uma mufla, aquecido até 400 °C durante 1 hora e, em seguida, resfriado à temperatura ambiente. Esta temperatura foi selecionada por ser considerada suficiente para degradar os componentes orgânicos que possam estar adsorvidos no carvão ativado derivado de lodo. Após a regeneração, o EAC-B recuperado foi usado novamente para adsorção com efluente e água para verificar a influência nas características do efluente final e para avaliar a eficiência de regeneração do adsorvente. A eficiência de

regeneração foi calculada de acordo com a Equação 5.3. Não foram utilizados reagentes químicos na regeneração a fim de simplificar o processo e reduzir custos.

$$\text{Eficiência de regeneração (\%)} = \frac{q_r * 100}{q_e} \quad (5.3)$$

Onde: q_e é a quantidade de COD, cor ou turbidez adsorvida por grama de EAC-B no equilíbrio; e q_r é a quantidade de COD, cor ou turbidez adsorvida por grama de EAC-B regenerado no equilíbrio.

3.4 Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey foram realizados para analisar os efeitos dos tratamentos (ADS+SED, ADS+MF, SED e MF) nas características do efluente (pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez). As análises estatísticas também foram realizadas com os resultados obtidos após cada ciclo de adsorção-regeneração (um total de 7 ciclos) para os tratamentos ADS+SED e ADS+MF. Essas análises estatísticas durante os ciclos de adsorção foram realizadas a fim de se entender quantas etapas de regeneração são necessárias até que o EAC-B deixe de ter um efeito significativo sobre os parâmetros. A análise estatística foi realizada por meio do *software* Minitab® 17.3.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização de efluente industrial

A Tabela 5.2 apresenta os resultados de pH, condutividade elétrica, cor real, DQO total e turbidez do efluente reciclado da fábrica de papel após tratamento secundário na ETE e limites de lançamento de efluentes em corpos hídricos estabelecidos pela legislação do estado de Minas Gerais para lançamento de efluentes em corpos hídricos (COPAM e CERH, 2008).

O valor do pH está de acordo com o estabelecido pela legislação brasileira. Segundo dados da fábrica de papel reciclado, o valor da DQO na entrada da ETE era de aproximadamente 8000 mg/L. O valor obtido com o tratamento utilizado (4825 mg/L) representa 60,31% deste valor. Considerando a faixa de entrada, o tratamento atingiu uma eficiência de remoção de 39,69%, não atendendo ao limite estabelecido pela legislação em vigor. Os parâmetros de cor, turbidez e condutividade elétrica não possuem padrões de lançamento determinados por lei.

Embora a legislação brasileira não estabeleça padrões para o lançamento de efluentes quanto à cor e turbidez, os valores estão consideravelmente acima do padrão para classificação de corpos d'água (COPAM e CERH, 2008), que define limites de cor e turbidez de 75 UC e 100 UNT, respectivamente. Para a condutividade elétrica, as águas naturais apresentam valores entre 0,010-0,100 mS/cm, e em águas poluídas esse valor pode chegar a 1 mS/cm, de acordo com von Sperling (2007). O valor de condutividade elétrica obtido neste trabalho está acima desses valores.

Tabela 5.2 – Caracterização do efluente da fábrica de papel reciclado e limites estabelecidos pela legislação brasileira

Parâmetro	Resultado	Legislação
pH	6,71	6-9
Condutividade elétrica (mS/cm)	2,94	-
Cor (UC)	9168	-
DQO (mg/L)	4825	180 mg/L, ou redução de 70%
Turbidez (UNT)	794	-

A partir dos dados de caracterização, verifica-se a necessidade de um tratamento mais eficiente, principalmente na remoção de cor e DQO, a fim de reduzir os impactos ambientais e sociais causados pelo seu lançamento em corpos d'água. A presença de sólidos suspensos e coloidais e matéria orgânica pode causar depósitos de lodo, interferir na clareza e esgotar os recursos de oxigênio dos corpos d'água que recebem essas águas residuárias (METCALF e EDDY, 2013). Os impactos sociais envolvem o desconforto visual e odores desagradáveis causados nos corpos d'água receptores.

4.2 Experimentos de adsorção em batelada

Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a utilização da adsorção utilizando o EAC-B combinada com sedimentação ou filtração por membrana como tratamento terciário de efluente industrial e avaliar a influência da regeneração do o EAC-B nas propriedades do efluente final. Portanto, os efeitos dos tratamentos utilizados para o efluente industrial serão considerados primeiramente e, em seguida, serão discutidos os efeitos da regeneração do o EAC-B nas características do efluente tratado.

Os valores de pH e condutividade elétrica do efluente tratado com ADS+SED, ADS+MF, SED e MF, durante os ciclos de adsorção-regeneração, são apresentados na Figura

5.2. Os valores de cor, DQO e turbidez remanescentes após o tratamento e suas eficiências de remoção são mostradas na Figura 5.3. A Tabela 5.3 apresenta os valores remanescentes de pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez, após os diferentes tratamentos.

Figura 5.2 – Valores de pH e condutividade elétrica do efluente tratado com ADS+SED, ADS+MF, SED e MF, no decurso dos ciclos de adsorção-regeneração

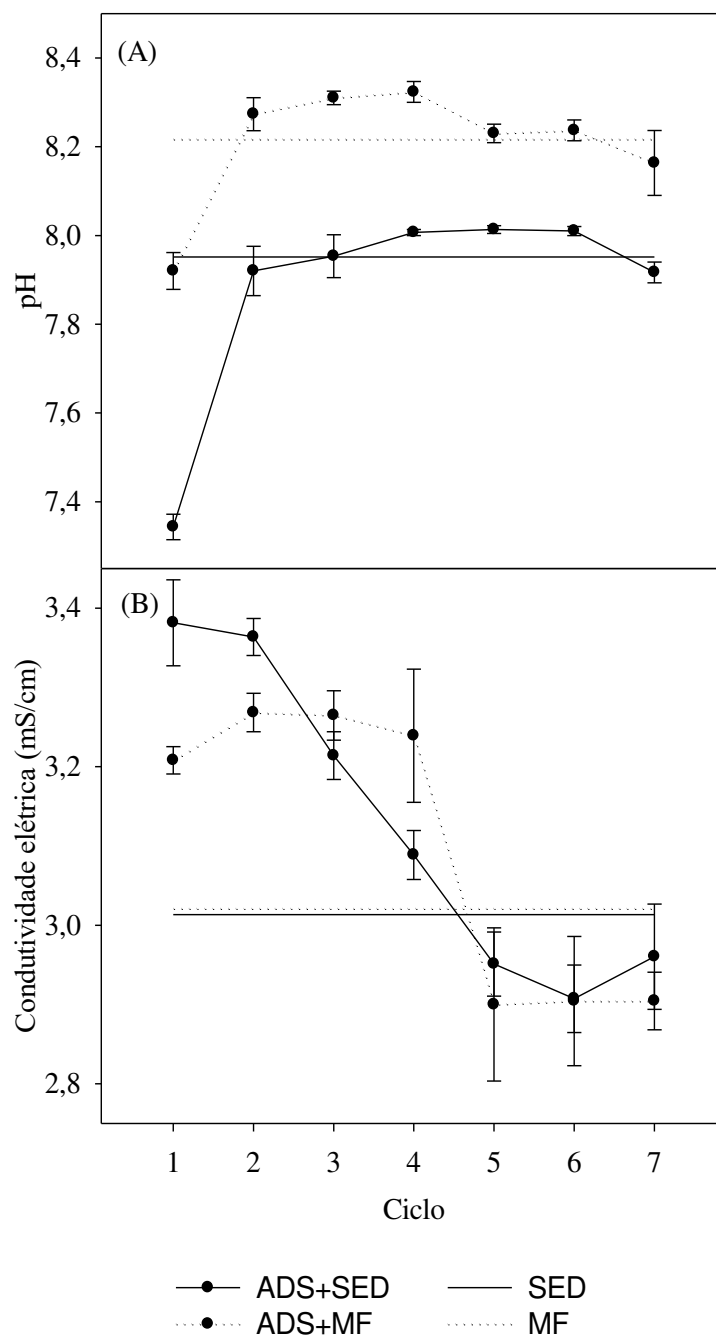


Figura 5.3 – Valores de cor, DQO e turbidez remanescentes após o tratamento e suas eficiências de remoção do efluente industrial, no decurso dos ciclos de adsorção-regeneração

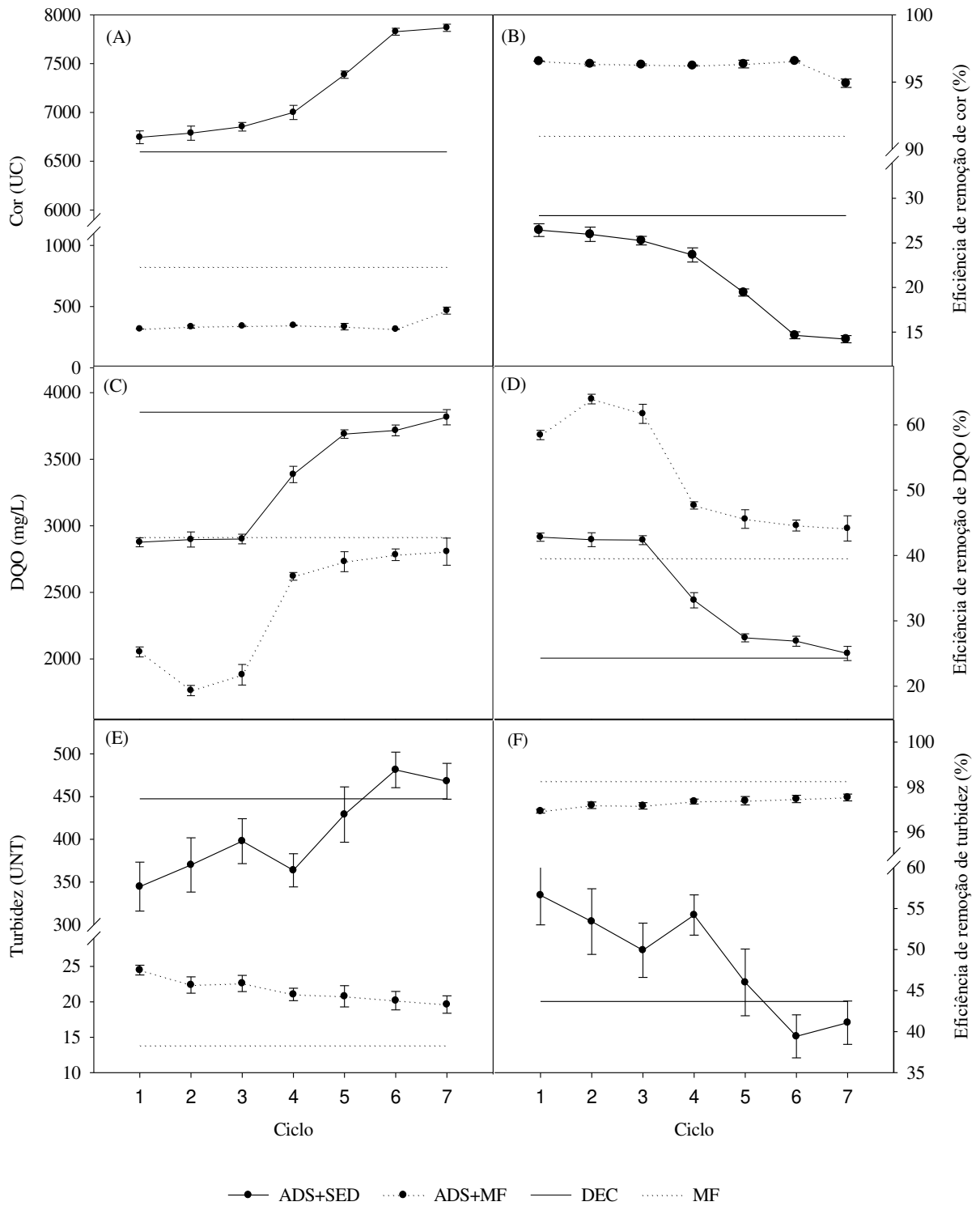


Tabela 5.3 – Valores de pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez remanescentes após os tratamentos, no decurso dos ciclos de adsorção-regeneração

Tratamento	Parâmetro				
	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cor (UC)	DQO (mg/L)	Turbidez (UNT)
ADS+SED	$7,34 \pm 0,05$	$3381,67 \pm 93,85$	6745 ± 114	2877 ± 58	$345 \pm 49,51$
	$7,92 \pm 0,10$	$3363,67 \pm 40,50$	6788 ± 126	2897 ± 98	$370 \pm 55,03$
	$7,95 \pm 0,08$	$3080,67 \pm 101,16$	6853 ± 74	2901 ± 62	$398 \pm 45,54$
	$8,01 \pm 0,01$	$3148,67 \pm 34,93$	7000 ± 126	3385 ± 106	$364 \pm 33,72$
	$8,01 \pm 0,02$	$2884,33 \pm 115,04$	7387 ± 64	3689 ± 56	$429 \pm 56,03$
	$8,01 \pm 0,02$	$2907,33 \pm 73,70$	7827 ± 61	3716 ± 70	$481 \pm 36,10$
	$7,92 \pm 0,04$	$2960,33 \pm 115,00$	7867 ± 64	3815 ± 99	$468 \pm 36,35$
	$7,92 \pm 0,07$	$3231,33 \pm 63,76$	316 ± 2	2053 ± 65	$24,48 \pm 1,19$
MF+MF	$8,27 \pm 0,06$	$3268,33 \pm 41,93$	335 ± 21	1763 ± 67	$22,39 \pm 1,99$
	$8,31 \pm 0,03$	$3264,67 \pm 53,97$	341 ± 10	1882 ± 134	$22,60 \pm 1,98$
	$8,32 \pm 0,04$	$3239,00 \pm 145,66$	346 ± 6	2620 ± 51	$21,05 \pm 1,52$
	$8,23 \pm 0,04$	$2900,00 \pm 167,31$	335 ± 46	2731 ± 130	$20,78 \pm 2,60$
	$8,24 \pm 0,04$	$2904,33 \pm 141,35$	315 ± 6	2783 ± 76	$20,17 \pm 2,25$
SED	$8,16 \pm 0,13$	$2904,33 \pm 62,94$	467 ± 50	2806 ± 177	$19,63 \pm 2,12$
	$7,95 \pm 0,15$	$3013,43 \pm 100,53$	6596 ± 76	3853 ± 0	$447 \pm 25,89$
MF	$8,22 \pm 0,12$	$3021,14 \pm 55,44$	825 ± 16	2915 ± 0	$13,85 \pm 0,44$

4.2.1 Efeito do tratamento por adsorção

Os resultados apresentados nesta seção são os obtidos após tratamentos por adsorção seguida de sedimentação (ADS+SED) e por adsorção seguida de filtração por membrana (ADS+MF). O tratamento de adsorção envolve a mistura do efluente e EAC-B, o que promove o contato entre os compostos adsorvíveis e os sítios de adsorção do adsorvente. Porém, apenas a agitação pode desencadear uma série de mudanças nas características do efluente, uma vez que também promove maior contato com o O_2 presente no ar. Assim, também foram determinados os resultados do efluente agitado (sem a etapa de adsorção), passando apenas pelas etapas de sedimentação (SED) ou filtração por membrana (MF).

O teste F da ANOVA foi realizado para avaliar a influência do tipo de tratamento nas características do efluente (pH, cor verdadeira, condutividade elétrica, DQO total e turbidez). Os resultados do teste F da ANOVA são apresentados na Tabela 5.4. O teste de Tukey foi realizado para avaliar o contraste entre os valores médios dos parâmetros. Os resultados do teste de Tukey são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.4 – Análise de variância do fator “tratamento” (ADS+SED, ADS+MF, SED e MF) para as respostas pH, condutividade elétrica, cor, COD e turbidez

Parâmetro	Fonte	GL	QM	Valor F	Valor P
pH	Tratamento	3	0,4634	14,18	0,000
	Erro	52	0,0327		
	Total	55			
Condutividade elétrica	Tratamento	3	0,0331	1,05	0,377
	Erro	52	0,0314		
	Total	55			
Cor	Tratamento	3	203504246	2379,81	0,000
	Erro	52	85513		
	Total	55			
DQO	Tratamento	3	5170046	36,74	0,000
	Erro	52	140736		
	Total	55			
Turbidez	Tratamento	3	742246	460,74	0,000
	Erro	52	1611		
	Total	55			

* Fatores com $p \leq 0,05$ são estatisticamente significantes, de acordo com o teste F da ANOVA

De acordo com os resultados do teste F da ANOVA, o tipo de tratamento foi significativo para os parâmetros pH, cor, DQO e turbidez, a 5% de probabilidade. O tipo de tratamento não foi significativo para condutividade elétrica ($p = 0,377$). Isso indica que o tipo de tratamento não influenciou a condutividade elétrica; no entanto, influenciou os outros parâmetros avaliados.

Tabela 5.5 – Valores médios de pH, condutividade elétrica, cor, COD e turbidez para os diferentes tipos de tratamento (ADS+SED, ADS+MF, SED, MF).

Tratamento	pH *	Condutividade elétrica (mS/cm) *	Cor (UC) *	DQO (mg/L) *	Turbidez (UNT) *
ADS+SED	7,88 A	3,12 A	7209 A	3326 A	408 A
ADS+MF	8,21 B	3,09 A	351B	2377 B	21,59 B
SED	7,21 A	3,01 A	6595 C	3853 C	447 A
MF	8,21B	3,02 A	825 D	2915 A	13,85 B

* Valores médios seguidos pela mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey, a 5 % de probabilidade

De acordo com os resultados do teste de Tukey (Tabela 5.5), observou-se que ADS+MF e MF geraram um pH final superior no efluente, em comparação com ADS+SED e SED. A própria agitação provocou um aumento no pH do efluente, visto que o pH inicial era de 6,71. O pH obtido após todos os tratamentos ficou dentro da faixa adequada para a existência de grande parte da vida biológica, tipicamente 6 a 9 (METCALF e EDDY, 2013), e estava de acordo com a legislação brasileira (COPAM e CERH, 2008).

A condutividade elétrica é uma medida da capacidade do efluente em conduzir uma corrente elétrica (METCALF e EDDY, 2013). Verificou-se que os valores médios não diferiram para todos os tratamentos utilizados (Tabela 5.5). A condutividade elétrica é um parâmetro de interesse neste estudo, pois o agente ativador (LCPE) apresenta um valor elevado (aproximadamente 160 mS/cm). Como resíduos dos sais presentes no LCPE podem estar presentes no EAC-B, é relevante que a condutividade elétrica após os tratamentos de adsorção seja analisada. A corrente elétrica é transportada pelos íons em solução e a condutividade aumenta à medida que a concentração dos íons aumenta (METCALF e EDDY, 2013). Os resultados após os tratamentos empregados foram ligeiramente superiores à condutividade elétrica inicial do efluente (2,94 mS/cm). No entanto, a adsorção com EAC-B não interferiu estatisticamente na condutividade elétrica do efluente quando comparada ao efluente somente agitado. A agitação provavelmente produziu um aumento no total de sólidos dissolvidos e contribuiu para os maiores valores obtidos após a mistura.

De acordo com o teste de Tukey (Tabela 5.5), os valores médios da cor remanescente diferiram entre si para os tratamentos empregados. Observou-se que as cores remanescentes obtidas com adsorção (ADS+SED e ADS+MF) foram estatisticamente inferiores às obtidas sem adsorção (SED e MF). Também foi possível verificar que o tratamento com membrana foi mais eficiente na remoção da cor em relação aos tratamentos com sedimentação. Sabe-se que a filtração por membrana apresenta uma série de vantagens, como excelente qualidade do efluente, configuração simples e pequena demanda de área ocupada, o que incentiva sua aplicação em tratamentos de águas residuárias (KONSOWA, EL-RAHMAN e MOUSTAFA, 2011). Portanto, esperava-se que o tratamento com filtração por membrana apresentasse um melhor desempenho.

A Figura 5.3 mostra os resultados de cor remanescente e eficiência de remoção de cor para o efluente. As eficiências de remoção de cor foram calculadas considerando a cor inicial do efluente de 9168 UC. É importante ressaltar que a cor inicial corresponde à cor aparente, quando há influência da turbidez. Todos os tratamentos apresentaram valores de cor remanescente inferiores à cor inicial do efluente. O tratamento ADS+MF apresentou valores de cor consideravelmente mais baixos do que o tratamento ADS+SED. Observou-se um aumento na remoção de cor com ADS+MF, quando comparado apenas com MF. Em relação aos tratamentos por sedimentação, o tratamento SED apresentou maior eficiência de remoção (28,06 %) do que o tratamento ADS+SED (14,20-26,43 %). Isso ocorreu porque os grânulos de carvão ativado podem se desintegrar e interferir na cor aparente final do efluente. Observou-

se que a adsorção causou uma melhora na qualidade final do efluente em termos de cor, quando utilizado com filtração por membrana.

De acordo com o teste de Tukey (Tabela 5.5), os valores médios de DQO remanescente diferiram para os tratamentos empregados. A DQO remanescente obtida com ADS+SED foi estatisticamente inferior ao obtido com SED, e o obtido com ADS+MF foi estatisticamente inferior ao obtido com MF. No entanto, notou-se que ADS+SED não diferiu de MF.

As eficiências de remoção de DQO e DQO remanescentes são apresentadas na Figura 5.3. As eficiências de remoção foram calculadas com base na DQO total inicial do efluente (4825 mg/L). Tal como acontece com a cor aparente, ao determinar a DQO total, a interferência de sólidos em suspensão é considerada. Todos os tratamentos apresentaram valores remanescentes de DQO inferiores à DQO inicial do efluente. As eficiências de remoção de DQO usando MF e SED foram 39,58% e 20,15%, respectivamente. As eficiências com ADS+MF foram entre 41,84-63,43% e com ADS+SED foram 20,93-40,38%. Novamente, a filtração por membrana apresentou melhores resultados. De maneira geral, observou-se que a adsorção gerou uma melhora na qualidade final do efluente em termos de DQO.

De acordo com os resultados do teste de Tukey (Tabela 5.5), ADS+SED não gerou turbidez estatisticamente diferente de SED. O valor de turbidez para ADS+MF também não foi estatisticamente diferente do valor obtido para MF. Portanto, a adsorção não gerou melhora na qualidade final do efluente em termos de turbidez. Porém, verificou-se que os tratamentos com filtração por membrana geraram valores de turbidez remanescente muito inferiores aos tratamentos por sedimentação. Os resultados da turbidez remanescente e da eficiência de remoção da turbidez são apresentados na Figura 5.3. Observou-se que SED e MF apresentaram eficiências de remoção de 43,68% e 98,26%, respectivamente. ADS + SED e ADS + MF apresentaram eficiências entre 41,09-56,61% e 96,92-97,53%, respectivamente.

4.2.2 Efeito da regeneração do EAC-B

Posteriormente ao uso de um adsorvente, este fica saturado e torna-se incapaz de remover compostos, uma vez que os sítios adsorptivos são ocupados pelos adsorvatos. Para recuperar a capacidade de adsorção, o adsorvente precisa ser regenerado (DEVI e SAROHA, 2017). A regeneração do adsorvente exaurido proporciona a recuperação da capacidade adsorptiva e reduz o custo do tratamento por adsorção, pois possibilita seu reaproveitamento. O processo de regeneração pode alterar as propriedades físicas e químicas de um adsorvente.

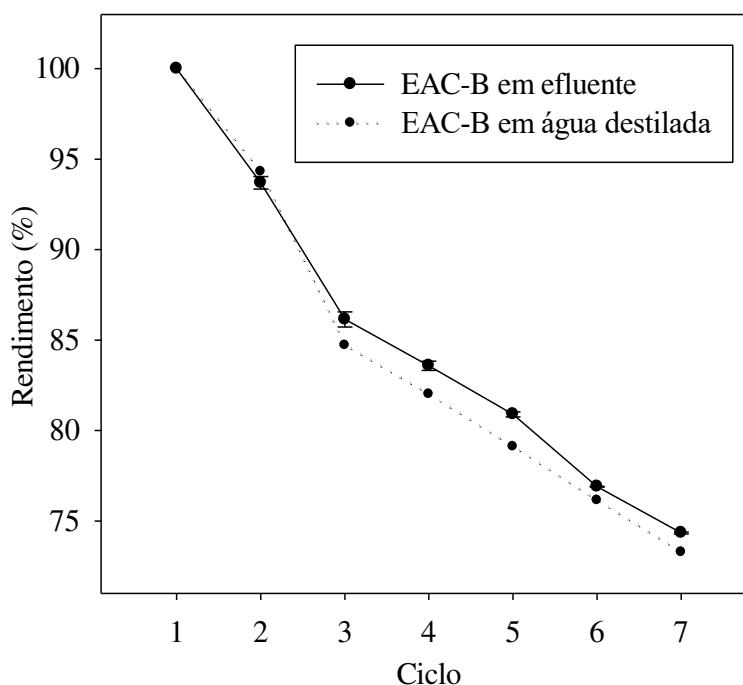
Portanto, é importante avaliar como os ciclos de regeneração afetam a capacidade de adsorção do adsorvente. Desta forma, é possível prever quantos ciclos de regeneração o material irá suportar até que suas propriedades sejam alteradas de tal forma que o uso contínuo do material se torne inviável ou desvantajoso.

Nesta seção, o efeito da regeneração no rendimento do EAC-B será apresentado e, posteriormente, os resultados de caracterização do efluente obtidos após os tratamentos por ADS+SED e ADS+MF no decorrer dos ciclos de regeneração-adsorção serão discutidos. A análise estatística dos dados foi realizada por meio do teste F da ANOVA e do teste de Tukey.

4.2.2.1 Efeito no rendimento em massa

Os rendimentos após os ciclos de adsorção-regeneração para o EAC-B são apresentados na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Rendimento em massa do EAC-B durante o curso dos ciclos de adsorção-regeneração, misturado com efluente ou água destilada



Uma redução mais pronunciada no rendimento de EAC-B foi observada nos primeiros dois ciclos de adsorção-regeneração. Após o ciclo 2, o rendimento em massa do EAC-B no efluente e na água destilada foi de 93,69% e 94,31%, respectivamente. Após o terceiro ciclo,

os rendimentos foram de 86,14% e 84,71% para EAC-B no efluente e água destilada, respectivamente. Do terceiro ciclo em diante, os rendimentos apresentaram uma redução constante (2,50-4,00% por ciclo), e o rendimento do EAC-B em água foi ligeiramente inferior ao rendimento do EAC-B em efluente. Isso provavelmente se deve à deposição de compostos orgânicos do efluente na superfície do adsorvente regenerado (agregando massa ao material), o que pode resultar em uma mudança na forma e no diâmetro dos poros. Portanto, a área superficial do EAC-B regenerado que estava em contato com o efluente pode ser reduzida (GUPTA e GARG, 2019).

4.2.2.2 Efeito nas características do efluente

Os resultados da caracterização do efluente obtidos após os tratamentos por ADS+SED e ADS+MF no decurso dos ciclos de adsorção-regeneração serão discutidos nesta seção. Os valores médios de pH e condutividade elétrica do efluente final após o tratamento com ADS+SED e ADS+MF durante os ciclos de adsorção-regeneração são mostrados na Figura 5.2. Os valores remanescentes de cor, DQO e turbidez e suas eficiências de remoção no decorrer dos ciclos de adsorção-regeneração são mostrados na Figura 5.3. Os resultados do teste F da ANOVA são apresentados na Tabela 5.6 e os resultados do teste de Tukey são mostrados na Tabela 5.7.

Observou-se que o tratamento ADS+MF gerou um pH final superior no efluente, em relação ao tratamento ADS+SED. De acordo com o teste F da ANOVA (Tabela 5.6), os ciclos de adsorção-regeneração tiveram um efeito significativo nos valores de pH para os dois tratamentos analisados, a 5% de probabilidade. A partir dos resultados do teste de Tukey (Tabela 5.7) e conforme mostrado na Figura 5.2, observou-se que tanto ADS+SED quanto ADS+MF geraram pH inferior no ciclo 1 quando comparados aos demais ciclos. Isso provavelmente se deve à presença de grupos funcionais oxigenados, que podem aumentar a acidez do meio. Também pode ser devido a resíduos da solução ácida usada na etapa de lavagem ácida durante a produção de EAC-B. A própria agitação provocou aumento no pH do efluente (conforme demonstrado nos resultados obtidos com SED e MF, sem a etapa de adsorção); entretanto, no ciclo 1, esse aumento foi mitigado. Após o ciclo 1, os resíduos da solução ácida foram consumidos e, com a regeneração térmica, os grupos funcionais oxigenados provavelmente foram degradados. Então, após o segundo ciclo, a variação do pH foi desencadeada principalmente pela própria agitação, e não pelas propriedades do EAC-B. Do

ciclo 2 em diante, os ciclos de adsorção-regeneração do EAC-B não afetaram o pH, uma vez que pelo teste de Tukey não houve diferença estatisticamente significativa no valor do pH, a 5% de probabilidade.

Tabela 5.6 – Análise de variância do fator "ciclo de adsorção-regeneração" (1 a 7) para as respostas pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez para cada tipo de tratamento empregado (ADS+SED e ADS+MF)

Parâmetro	Tratamento	Fonte	GL	QM	Valor F	Valor P *
pH	ADS+SED	Ciclo	6	0,173527	57,66	0,000
		Erro	14	0,003010		
		Total	20			
	ADS+MF	Ciclo	6	0,057110	13,05	0,000
		Erro	14	0,004376		
		Total	20			
Condutividade elétrica	ADS+SED	Ciclo	6	0,118420	20,95	0,000
		Erro	14	0,005652		
		Total	20			
	ADS+MF	Ciclo	6	0,10149	9,03	0,000
		Erro	14	0,01124		
		Total	20			
Cor	ADS+SED	Ciclo	6	704159	78,96	0,000
		Erro	14	8917		
		Total	20			
	ADS+MF	Ciclo	6	8269,5	11,09	0,000
		Erro	14	745,4		
		Total	20			
DQO	ADS+SED	Ciclo	6	546521	83,29	0,000
		Erro	14	6562		
		Total	20			
	ADS+MF	Ciclo	6	630189	53,10	0,000
		Erro	14	11867		
		Total	20			
Turbidez	ADS+SED	Ciclo	6	8456	4,10	0,014
		Erro	14	2065		
		Total	20			
	ADS+MF	Ciclo	6	8,421	2,11	0,117
		Erro	14	3,988		
		Total	20			

* Fatores com $p \leq 0,05$ são estatisticamente significantes, de acordo com o teste F da ANOVA

Tabela 5.7 – Valores médios de pH, condutividade elétrica, cor, DQO e turbidez para cada ciclo de adsorção-regeneração para os tratamentos ADS+SED e ADS+MF

Ciclo	pH *		Condutividade elétrica (mS/cm) *		Cor (UC) *		DQO (mg/L) *		Turbidez (UNT)*	
	ADS+SED	ADS+MF	ADS+SED	ADS+MF	ADS+SED	ADS+MF	ADS+SED	ADS+MF	ADS+SED	ADS+MF
1	7,34 A	7,92 A	3,38 A	3,21 A	6745 A	316 A	2877 A	2052 A	345 A	24,48 A
2	7,92 B	8,27 B	3,36 A	3,27 A	6788 A	335 A	2897 A	1763 A	370 AB	22,39 A
3	7,95 B	8,31 B	3,21 A B	3,26 A	6853 A	341 A	2901 A	1882 A	3978 AB	22,60 A
4	8,01 B	8,32 B	3,09 BC	3,24 A	7000 A	346 A	3385 B	2620 B	364 AB	21,05 A
5	8,01 B	8,23 B	2,95 C	2,90 B	7387 B	336 A	3689 C	2731 B	429 AB	20,78 A
6	8,01 B	8,24 B	2,91 C	2,90 B	7827 C	315 A	3716 C	2783 B	481 B	20,17 A
7	7,92 B	8,16 B	2,96 C	2,90 B	7867 C	467 B	3815 C	2806 B	468 AB	19,63 A

* Valores médios seguidos pela mesma letra, em cada coluna, não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey, a 5 % de probabilidade

Os ciclos de adsorção-regeneração tiveram um efeito significativo sobre os valores de condutividade elétrica, de acordo com o teste F da ANOVA (Tabela 5.6), para os dois tratamentos com adsorção. Para ADS+SED, após os ciclos 1, 2 e 3, o efluente apresentou os maiores valores de condutividade elétrica, não havendo diferença estatística entre os valores. A partir do ciclo 4, houve redução da condutividade elétrica e os valores não diferiram estatisticamente entre si a 5% de probabilidade, de acordo com o teste de Tukey. Para ADS+MF, os ciclos 1, 2, 3 e 4 apresentaram os maiores valores, não sendo estatisticamente diferentes entre si. A partir do ciclo 5, houve redução da condutividade elétrica do efluente, e os valores não diferiram entre si, a 5% de probabilidade, segundo o teste de Tukey. A maior condutividade elétrica inicial provavelmente se deve aos resíduos de sais do LCPE. Durante os ciclos de adsorção, esses sais foram "lavados" do EAC-B, seus efeitos foram reduzidos e, após o ciclo 5, eliminados.

De acordo com os resultados do teste F da ANOVA (Tabela 5.6), os ciclos de adsorção-regeneração tiveram um efeito significativo na cor remanescente no efluente para os dois tratamentos usados. O EAC-B teve sua capacidade de remoção de cor reduzida após o quinto ciclo de adsorção-regeneração do tratamento com ADS+SED, de acordo com os resultados de cor remanescente obtidos pelo teste de Tukey (Tabela 5.7). Para o tratamento ADS+MF, a capacidade de remoção de cor só foi reduzida no sétimo ciclo de adsorção, a 5% de probabilidade, de acordo com o teste de Tukey. Para ADS+MF, as eficiências ficaram acima de 96%, exceto no ciclo 7, que apresentou eficiência de 94,91%.

Conforme discutido anteriormente, o tratamento ADS+MF apresentou maior eficiência de remoção do que o tratamento ADS+SED. Além do carvão ativado ser constituído por partículas sólidas que podem interferir na cor aparente final do efluente, as sucessivas etapas de regeneração podem causar a desfragmentação dos grânulos de EAC-B devido ao manuseio e alterações térmicas do material. Isso interfere na cor e contribui para a menor eficiência de remoção da cor nos últimos ciclos de adsorção-regeneração com ADS+SED.

Verificou-se que os ciclos de adsorção-regeneração tiveram um efeito estatisticamente significativo no valor de DQO remanescente, de acordo com os resultados do teste F da ANOVA (Tabela 5.6), para os dois tratamentos com adsorção. De acordo com as médias das eficiências de remoção obtidas pelo teste de Tukey (Tabela 5.7), observou-se que a eficiência de remoção do EAC-B foi reduzida a partir do quarto ciclo de adsorção-regeneração, tanto para ADS+SED quanto para ADS+MF. A redução na capacidade de adsorção de DQO durante os ciclos de adsorção-regeneração ocorreu devido à perda da estrutura porosa do EAC-B.

De acordo com os resultados do teste F da ANOVA (Tabela 5.6), os ciclos de adsorção-regeneração tiveram um efeito significativo no valor de turbidez remanescente para o ADS+SED e não tiveram efeito sobre a turbidez para o ADS+MF. Os contrastes entre os valores de turbidez remanescente após os ciclos de adsorção-regeneração são apresentados na Tabela 5.7. Apesar da aparente redução na eficiência de remoção de turbidez com ADS+SED, o resultado da turbidez remanescente no ciclo 1 apenas diferiu do resultado relacionado no ciclo 6, a uma probabilidade de 5%, de acordo com o teste de Tukey. Não houve diferença significativa entre os valores obtidos durante os ciclos para ADS+MF. A filtração por membranas consiste em uma barreira física de retenção de partículas de tamanhos variados, dependendo da granulometria da membrana utilizada. A filtração por membranas remove a turbidez do efluente devido à remoção dos sólidos em suspensão. Portanto, esperava-se que o ADS+MF tivesse uma alta eficiência de remoção de turbidez.

4.3 Eficiência de regeneração

A eficiência de regeneração é definida como a razão entre a capacidade de adsorção de saturação do adsorvente regenerado e do adsorvente não utilizado (ZHANG *et al.*, 2016). A eficiência de regeneração do EAC-B para remoção de cor, DQO e turbidez foi determinada. Os resultados são apresentados na Figura 5.5. As capacidades de adsorção de saturação do EAC-B para cor, COD e turbidez em cada ciclo estão apresentadas na Tabela 5.8.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.8, as capacidades de adsorção de cor, COD e turbidez para ADS+SED foram inferiores às de ADS+MF. A capacidade de adsorção do EAC-B também apresentou uma diminuição maior com ADS+SED. De acordo com a Figura 5.5, observou-se uma redução na eficiência de regeneração para remoção de cor, DQO e turbidez com ADS+SED. Para ADS+MF, uma redução na eficiência de regeneração foi observada apenas para a remoção de DQO. O tratamento com membranas não apresentou redução acentuada em sua capacidade de adsorção de cor e turbidez.

Figura 5.5 – Eficiência de regeneração do EAC-B para remoção de cor (A), DQO (B) e turbidez (C), para os tratamentos ADS+SED e ADS+MF

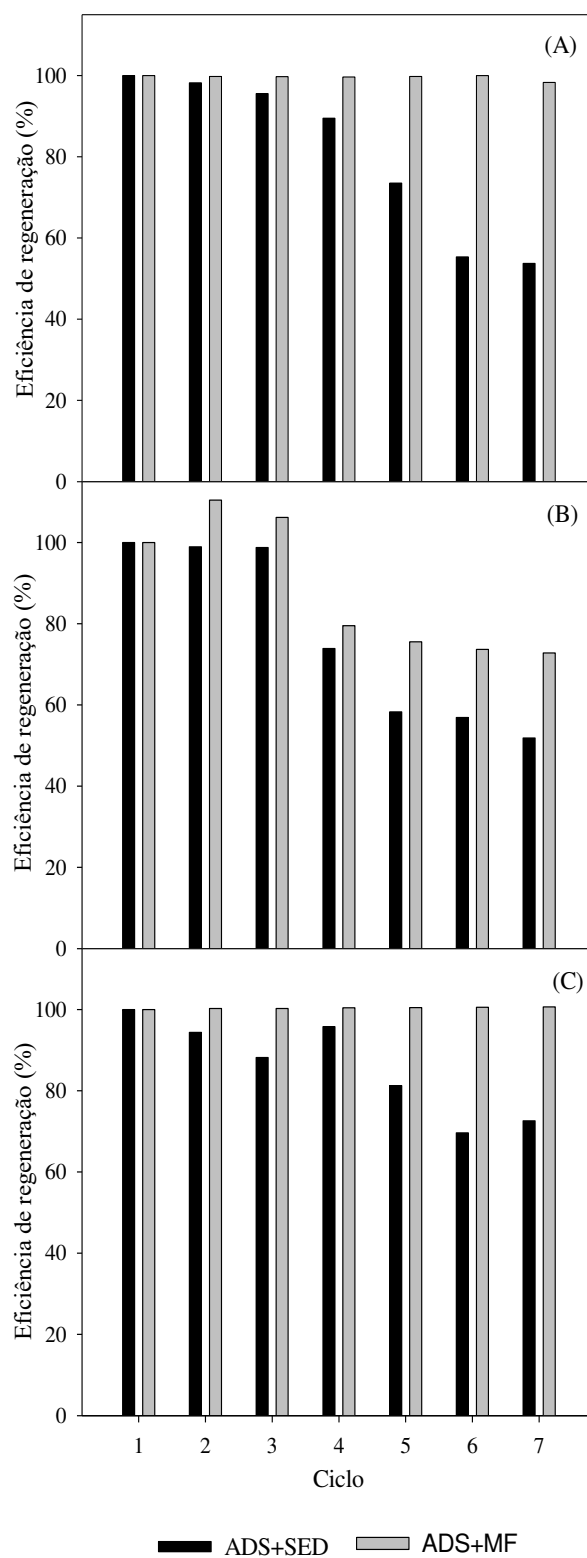


Tabela 5.8 – Capacidades de adsorção de saturação do EAC-B para cor, COD e turbidez em cada ciclo

Ciclo	Capacidade de adsorção de cor (cor/g)		Capacidade de adsorção de DQO (DQO/g)		Capacidade de adsorção de turbidez (Turbidez/g)	
	ADS+SED	ADS+MF	ADS+SED	ADS+MF	ADS+SED	ADS+MF
1	60,56	221,21	48,69	69,27	11,24	19,24
2	59,48	220,74	48,18	76,52	10,61	19,29
3	57,85	220,60	48,09	73,55	9,91	19,28
4	54,19	220,46	35,98	55,09	10,76	19,32
5	44,52	220,73	28,40	52,34	9,13	19,33
6	33,53	221,24	27,71	51,04	7,83	19,34
7	32,53	217,44	25,24	50,45	8,15	19,36

5 CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou que a adsorção com EAC-B gerou melhora significativa nas características finais do efluente industrial, principalmente para adsorção seguida de filtração por membranas. O adsorvente pode ser regenerado termicamente por um processo relativamente simples e suportou até 3 ciclos de regeneração para remoção de DQO para os tratamentos de adsorção combinados com sedimentação ou filtração por membranas. Para a remoção da cor, o EAC-B suportou até 4 ciclos de regeneração para adsorção combinada com sedimentação e até 6 ciclos de regeneração quando combinada com filtração por membranas. A capacidade de remoção obtida foi resultado dos tratamentos combinados, não apenas da adsorção em EAC-B. A valorização dos subprodutos da fábrica de polpa celulósica foi alcançada dentro do conceito de economia circular, por meio da produção de carvão ativado, e sua aplicabilidade foi comprovada.

CONCLUSÃO GERAL E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de ativação do carvão produzido a partir de lodo biológico de indústria de polpa celulósica utilizando-se NaOH, KOH e LCPE da caldeira de recuperação de indústria de polpa celulósica mostrou-se eficiente em aumentar a área superficial específica dos materiais. Destaca-se que uma taxa de aquecimento mais reduzida e uma maior proporção entre agente ativante e lodo biológico desencadearam em carvões ativados com maiores áreas superficiais. Ressalta-se que o LCPE, que assim como o lodo biológico representa um problema para as indústrias, por afetar negativamente o tratamento biológico dos efluentes, apresentou resultados promissores ao ser utilizado como fonte de ativante para o carvão derivado de lodo. De fato, o EAC-B apresentou a maior eficiência de remoção de DQO de efluente dentre os adsorventes, apresentando valor de 42,79%.

As propriedades adsorptivas dos carvões ativados produzidos a partir de lodo biológico foram avaliadas por meio de adsorção com corantes e efluente de indústria de papel reciclado. Os carvões ativados produzidos apresentaram bons resultados de adsorção de corantes. O pH do meio e o tipo de corante influenciaram na capacidade de adsorção dos corantes, devido às mudanças superficiais causadas nos adsorventes. Destaca-se o carvão produzidos empregando-se LCPE como agente ativante, cujos resultados são promissores.

A adsorção com EAC-B gerou melhora significativa nas características finais do efluente industrial, principalmente para adsorção seguida de filtração por membranas. A capacidade de remoção obtida foi resultado dos tratamentos combinados, não apenas da adsorção em EAC-B, e o adsorvente pode ser regenerado termicamente por um processo relativamente simples. A valorização dos subprodutos da fábrica de polpa celulósica foi alcançada dentro do conceito de economia circular, por meio da produção de carvão ativado, e sua aplicabilidade foi comprovada.

A partir dos estudos encontrados na literatura, percebe-se uma preocupação mundial com relação à destinação final dos lodos de indústria de polpa celulósica e papel. A maioria das pesquisas envolvendo a utilização de lodo biológico do setor como precursor para produção de carvão ativado foi conduzida em países estrangeiros, evidenciando uma lacuna sobre este tema no cenário nacional. A disposição final do carvão ativado ainda é considerada inconveniente, fator explicado pela possibilidade de lixiviação de adsorvatos e contaminação dos solos e lençóis freáticos. Dentre as opções de disposição final, além dos aterros, temos o setor de construção civil, no qual o carvão ativado esgotado pode ser incorporado em diversos tipos de

materiais. No entanto, esta linha de pesquisa é pouco abordada e ainda requer estudos em relação à qualidade dos produtos finais e potencial de lixiviação de contaminantes. Como a origem do lodo e os métodos de produção e ativação variam muito conforme o trabalho, o delineamento de uma metodologia geral para produção de carvão ativado derivado de lodo também é um grande desafio. Existem várias linhas de pesquisas a serem estudadas referentes à produção, utilização e disposição final do carvão ativado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, G.; BHATTACHARYYA, K. G. Impact of pulp and paper mill effluents and solid wastes on soil mineralogical and physicochemical properties. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 187, n. 3, p. 98, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4330-z>.
- AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL (ABDI). *Nota Técnica Papel e Celulose*. Caderno 02. Brasília, 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). *Conjuntura dos recursos hídricos: Informe 2016*. Brasília, 2016.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, p. 122383, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- ALMQUIST, C.; QIN, Na. Pyrolysis of deinked paper sludge to synthesize adsorbents for elemental Hg vapors. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 32, n. 3, p. 524–534, 2013. <https://doi.org/10.1002/ep.11652>.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23^a ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*. 1980.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 11834 - Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – Especificação. Rio de Janeiro, 1991a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 12073 - Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 8112: Análise química imediata do carvão vegetal. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL (ABTCP). *Curso básico de fabricação de papel*. São Paulo, 2009. Disponível em: https://www.academia.edu/17626950/APOSTILA_COMPLETA_CELULOSE_E_PAPEL.
- AUTA, M.; HAMEED, B. H. Optimized and functionalized paper sludge activated with potassium fluoride for single and binary adsorption of reactive dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 3, p. 830–840, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.013>.
- BAJPAI, P. *Management of Pulp and Paper Mill Waste*. 1^a ed. Springer International Publishing. 2015.
- BANDOSZ, T. J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Nova Iorque:

Elsevier, 2006. 571 p. Available at: <https://www.elsevier.com/books/activated-carbon-surfaces-in-environmental-remediation/bandosz/978-0-12-370536-5>.

BARBOSA, L. C. A. *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Editora UFV, 2007.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, n. 1, p. 49–55, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.076>.

BHATTACHARYYA, K. G; SHARMA, A. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *Journal of environmental management*, England, v. 71, n. 3, p. 217–229, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.03.002>.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Presidência da República, Departamento da Casa Civil. Brasília, 2010.

BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*. Nova Iorque: Dover Publications, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

CALISTO, V.; FERREIRA, C. I.A.; SANTOS, S. M.; GIL, M. V.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water. *Bioresource Technology*, v. 166, p. 335–344, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.047>.

CHEN, H. Identification of Rhodamine 6g and Rhodamine B dyes present in ballpoint pen inks using high-performance liquid chromatography and UV-Vis spectrometry. *Forensic Science Journal*, v. 6, n. 1, p. 21–37, 2007. .

CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management*, v. 22, n. 7, p. 755–760, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00057-0).

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. Editora da USP: Moderna, 1981. 377 p.

COIMBRA, R. N.; CALISTO, V.; FERREIRA, C. I.A.; ESTEVES, V. I.; OTERO, M. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by adsorption onto pyrolyzed pulp mill sludge. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 8, p. 3611–3620, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.001>.

COONEY, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. [S. l.]: CRC Press, 1998.

COPAM; CERH. Deliberação Normativa Conjunta Nº 1/2008, 30 p., 2008.

CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 2ª ed. Nova Iorque: Cambridge University, 1997.

DELLE-SITE, AL. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1347984>.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. *Science of the Total Environment*, v. 578, p. 16–33, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220>.

DIEZ, M. C.; CASTILLO, G.; AGUILAR, L.; VIDAL, G.; MORA, M. L. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of Pinus radiata kraft mill wastewater. *Bioresource Technology*, v. 83, n. 2, p. 131–138, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00204-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00204-8).

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Londres: Imperial College, 1998.

EL-KHAIARY, M. I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, n. 1, p. 73–87, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.052>.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F.; HO, Y. S.. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination*, v. 257, n. 1–3, p. 93–101, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.041>.

EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; AL-DAFFAEE, H. K.; PHULL, S.; CRESSWELL, N. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 1, p. 151–164, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00061-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00061-5).

ELOVICH, S.Y.; LARINOV, O.G. Theory of Adsorption from Solutions of Non Electrolytes on Solid (I) Equation Adsorption from Solutions and the Analysis of Its Simplest Form, (II) Verification of the Equation of Adsorption Isotherm from Solutions. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, v. 2, p. 209–216, 1962. .

FASSONI, A. C.; ODA, T. Y. R.; PEREIRA, G. S.; SILVA, C. M. Proposta de tratamento para o lixiviado das cinzas do precipitador eletrostático de fábricas de celulose kraft. In: *Seminário sobre Tecnologias Limpas*, 6, Porto Alegre, 2015.

FERNANDES, F.L. *Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto*. 2008. 116 f. Universidade Federal da Paraíba, 2008.

FERREIRA, A. S.; MOTA, A. A.; OLIVEIRA, A. M.; RODRIGUES, F. I.L.; PACÍFICO, S.

N.; SILVA, J. E.; ABAGARO, B. T.O.; SARAIVA, G. D.; CASTRO, A. J.R.; TEIXEIRA, R. N.P.; SOUSA NETO, V. O. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption: Evaluating the performance of adsorbent in softening water for irrigation and animal consumption. *Revista Virtual de Química*, v. 11, n. 6, p. 1752–1766, 2019. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190123>.

FERREIRA, C. I.A.; CALISTO, V.; OTERO, M.; NADAIS, H.; ESTEVES, V. I. Comparative adsorption evaluation of biochars from paper mill sludge with commercial activated carbon for the removal of fish anaesthetics from water in Recirculating Aquaculture Systems. *Aquacultural Engineering*, v. 74, p. 76–83, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaeng.2016.06.003>.

FERREIRA, C. I.A.; CALISTO, V.; OTERO, M.; NADAIS, H.; ESTEVES, V. I. Removal of tricaine methanesulfonate from aquaculture wastewater by adsorption onto pyrolysed paper mill sludge. *Chemosphere*, v. 168, p. 139–146, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.045>.

FIJALKOWSKI, K.; RORAT, A.; GROBELAK, A.; KACPRZAK, M. J. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. *Journal of Environmental Management*, v. 203, p. 1126–1136, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.068>.

FOLGUERAS, M. B.; DÍAZ, R. M.; XIBERTA, J.; PRIETO, I. Volatilisation of trace elements for coal-sewage sludge blends during their combustion. *Fuel*, v. 82, n. 15–17, p. 1939–1948, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00152-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00152-2).

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. *Princípios das Operações Unitárias*. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora AS, 1982.

FRACARO, G. P. M. *Eficiência energética e intensidade de emissões no setor de papel e celulose brasileiro*. 2012. 90 f. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

FREUNDLICH, H.M.F. Uber Die Adsorption in Losungen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, vol. 57, p. 385–470, 1906.

GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; LÁZARO, A. M.Méndez. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 74, n. 1–2, p. 413–420, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.08.007>.

GEISSDOERFER, M.; SAVAGET, P.; BOCKEN, N. M.P.; HULTINK, E. J. The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, v. 143, p. 757–768, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>.

GHERGHEL, A.; TEODOSIU, C.; GISI, S.. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *Journal of Cleaner Production*, v. 228, p. 244–263, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.240>.

GOLDER, A. K.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent-Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, v. 122, n. 1–2, p. 107–115, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.003>.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. São Paulo: Edição do autot, 1980.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 100, n. 1–3, p. 12–19, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.006>.

GUPTA, A.; GARG, A. Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 250, p. 109474, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109474>.

GUPTA, A.; GARG, A. Primary sewage sludge-derived activated carbon: Characterisation and application in wastewater treatment. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 17, n. 6, p. 1619–1631, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0895-4>.

HADI, P.; XU, M.; NING, C.; SZE, C. K. L.; MCKAY, G. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 260, p. 895–906, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.088>.

HASSAN, S. R.; ZAMAN, N. Q.; DAHLAN, I. Effect of organic loading rate on anaerobic digestion: Case study on recycled paper mill effluent using Modified Anaerobic Hybrid Baffled (MAHB) reactor. *KSCE Journal of Civil Engineering*, v. 19, n. 5, p. 1271–1276, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12205-015-0746-9>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1 Jul. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

HOJAMBERDIEV, M.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K.; KADIROVA, Z. Preparation and sorption properties of materials from paper sludge. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, n. 2–3, p. 710–719, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.058>.

HOMEM, E. M. *Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado*. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001.

HU, S. H.; HU, S. C. Pyrolysis of paper sludge and utilization for ionic dye adsorption. *BioResources*, v. 8, n. 1, p. 1028–1042, 2013. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1028-1042>.

HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. *Chemical Engineering Journal*, v. 229, p. 334–343, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.120>.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). Relatório anual IBÁ 2019. Brasília, 2019.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). *Reporting Physisorption data for gas/solid systems*. v.54, p. 2201-2218, 1982.

- JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S.; MITTAL, A. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*, v. 85, n. 4, p. 956–964, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.002>.
- JARIA, G.; CALISTO, V.; GIL, M. V.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Removal of fluoxetine from water by adsorbent materials produced from paper mill sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 448, p. 32–40, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.002>.
- JARIA, G.; CALISTO, V.; SILVA, C. P.; GIL, M. V.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Obtaining granular activated carbon from paper mill sludge – A challenge for application in the removal of pharmaceuticals from wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 653, p. 393–400, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.346>.
- JARIA, G.; SILVA, C. P.; FERREIRA, C. I.A.; OTERO, M.; CALISTO, V. Sludge from paper mill effluent treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy. *Journal of Environmental Management*, v. 188, p. 203–211, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.004>.
- JELIC, A.; GROS, M.; GINEBREDÁ, A.; CESPEDÉS-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, n. 3, p. 1165–1176, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.11.010>.
- JU, D. J.; BYUN, I. G.; PARK, J. J.; LEE, C. H.; AHN, G. H.; PARK, T. J. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. *Bioresour. Technology*, v. 99, n. 17, p. 7971–7975, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.061>.
- KADIRVELU, K.; PALANIVAL, M.; KALPANA, R.; RAJESWARI, S. Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater. *Bioresour. Technology*, v. 74, n. 3, p. 263–265, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00013-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00013-4).
- KAJJUMBA, G. W.; EMIK, S.; ÖNGEN, A.; KURTULUS ÖZCAN, H.; AYDIN, S. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications*, p. 1–19, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>.
- KANG, H. Y.; PARK, S. S.; RIM, Y. S. Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 6, p. 948–953, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11814-006-0013-3>.
- KHALILI, N. R.; VYAS, J. D.; WEANGKAEW, W.; WESTFALL, S. J.; PARULEKAR, S. J.; SHERWOOD, R. Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. *Separation and Purification Technology*, v. 26, n. 2–3, p. 295–304, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00184-8).
- KHALILI, N. R.; JAIN, H.; ARASTOPOUR, H. Synthesis and characterization of catalysts produced from paper mill sludge: I. Determination of NO_x removal capability. *Journal of Hazardous Materials*, v. 80, n. 1–3, p. 207–221, 30 Dec. 2000.

3894(00)00304-6.

KHALILI, N. R.; CAMPBELL, M.; SANDÍ, G.; GOLAS, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*, vol. 38, p. 1905–1915, 2000.

KONSOWA, A. H.; EL-RAHMAN, H. B. A; MOUSTAFA, M. A. Removal of azo dye acid orange 7 using aerobic membrane bioreactor. *Alexandria Engineering Journal*, v. 50, n. 1, p. 117–125, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2011.01.014>.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898. .

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 1361–1403, 1918. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LARSSON, M. *Calculation tool for the treatment of electrostatic precipitator ash in Metso's ash leaching process*. 2012. 70 f. Tese (Master's Thesis within the Innovative and Sustainable Chemical Engineering) – Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg.

LI, L. Y.; GONG, X. D.; ABIDA, O. Waste-to-resources: Exploratory surface modification of sludge-based activated carbon by nitric acid for heavy metal adsorption. *Waste Management*, v. 87, p. 375–386, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.019>.

LI, W. H.; YUE, Q. Y.; GAO, B. Y.; MA, Z. H.; LI, Y. J.; ZHAO, H. X. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 1, p. 320–327, 2011a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.012>.

LI, W. H.; YUE, Q.; TU, P.; MA, Z.; GAO, B.; LI, J.; XU, Xi. Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 197–203, 2011b. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.049>.

LI, W. H.; YUE, Q. Y.; GAO, B. Y.; WANG, X. J.; QI, Y. F.; ZHAO, Y. Q.; LI, Y. J. Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination*, v. 278, n. 1–3, p. 179–185, 2011c. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.020>.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, v. 41, n. 2, p. 267–275, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00279-8).

LIU, G.; SONG, H.; WU, J. Thermogravimetric study and kinetic analysis of dried industrial sludge pyrolysis. *Waste Management*, v. 41, p. 128–133, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.042>.

LIU, L.; LIN, Y.; LIU, Y.; ZHU, H.; HE, Q. Removal of Methylene Blue from Aqueous

Solutions by Sewage Sludge Based Granular Activated Carbon: Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Journal of chemical & engineering data*, v. 58, p. 2248–2253, 2013. <https://doi.org/10.1021/je4003543>.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and Pigments*, v. 74, n. 1, p. 34–40, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.027>.

LU, G. Q.; LOW, J. C.; LIU, C. Y.; LUA, A. C. Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel*, v. 74, p. 344–348, 1995.

MA, X.; DUAN, Y.; LIU, M. Effects of petrochemical sludge on the slurry-ability of coke water slurry. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 48, p. 238–244, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.03.006>.

MARTIN, M. J.; ARTOLA, A.; BALAGUER, M. D.; RIGOLA, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 94, n. 3, p. 231–239, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00054-8).

MASEL, R. I. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley Series in Chemical Engineering. 1^a Ed. 1996.

MATA, R. N.; SILVA, C. M.; ZANUNCIO, J. C.; MATERAZZI, L. B. Effects of electrostatic precipitators ash leachate (EPAL) from recovery boilers on the biological treatment of effluent of kraft pulp mills. *Science of the Total Environment*, v. 659, p. 905–911, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.413>.

MCGREGOR, D. B.; BROWN, A. G.; HOWGATE, S.; MCBRIDE, D.; RIACH, C.; CASPARY, W. J.; CARVER, J. H. Responses of the L5178Y mouse lymphoma cell forward mutation assay. V: 27 coded chemicals. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, v. 17, n. 3, p. 196–219, 1991. <https://doi.org/10.1002/em.2850170309>.

MÉNDEZ, A.; BARRIGA, S.; FIDALGO, J. M.; GASCÓ, G. Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, n. 1–3, p. 736–743, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.055>.

MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; FREITAS, M. M.A.; SIEBIELEC, G.; STUCZYNSKI, T.; FIGUEIREDO, J. L. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, v. 108, n. 1–2, p. 169–177, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.01.015>.

MESTRE, A. S.; BEXIGA, A. S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8253–8260, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.06.024>.

METCALF e EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5^a Ed. [S.

l.]: McGraw-Hill Education, 2013.

MOHAMMADI, S. Z.; KARIMI, M. A.; AFZALI, D.; MANSOURI, F. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation. *Desalination*, v. 262, n. 1–3, p. 86–93, 2010. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.05.048>.

MOPOUNG, S.; MOONSRI, P.; PALAS, W.; KHUMPAI, S. Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution. *Scientific World Journal*, v. 2015, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/415961>.

MULLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária e ambiental*, v. 14, n. 1, p. 29 – 38, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; MELO, D. Q.; LIMA, A. C. A.; BARROS, A. L.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G S C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NAWAZ, M. S.; AHSAN, M. Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*, v. 53, n. 3, p. 717–722, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.06.007>.

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENG PANICH, S.; HUNSOM, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 263–271, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.067>.

OSMAN, W. H. W.; ABDULLAH, S. R. S.; MOHAMAD, A. B.; KADHUM, A. A. H.; RAHMAN, R. A. Simultaneous removal of AOX and COD from real recycled paper wastewater using GAC-SBBR. *Journal of Environmental Management*, v. 121, p. 80–86, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.005>.

PHILIPP, P.; D' ALMEIDA, M. L. O. *Celulose e Papel*. 2ª ed. São Paulo: SENAI, IPT, 1988.

POSTAI, D. L.; DEMARCHI, C. A.; ZANATTA, F.; MELO, D. C. C.; RODRIGUES, C. A.. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, v. 55, n. 2, p. 1713–1723, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.03.017>.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, n. 1, p. 116–124, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.045>.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. *The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*. University of Illinois: Chicago, 2004.

RENDEIRO, G.; BARRETO, E. J. F.; NOGUEIRA, M. F. M.; BRASIL, A. C. M.; CRUZ, D. O. A.; GUERRA, D. R. S.; MACEDO, E. N.; ICHIHARA, J. A. *Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia*. Brasília: Ministério de Minas e

Energia, 2008.

RICHARDSON, S. D.; WILLSON, C. S.; RUSCH, K. A. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Ground Water*, v. 42, n. 5, p. 678–688, 2004. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02722.x>.

RIO, S.; FAUR-BRASQUET, C.; COQ, L. L.; COURCOUX, P.; CLOIREC, P. L. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - Application to air and water treatments. *Chemosphere*, v. 58, n. 4, p. 423–437, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.003>.

ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; BRUNA-ROMERO, O. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia e de semente de goiaba. *Revista Escola de Minas*, n. 59, p. 409–414, 2006. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0370-44672006000400010>.

RODRIGUES, K.; VIDAL, C. B.; BARBOSA, B. C. A.; PESSOA-WANDERLEY, C. R.; DUARTE, I. C. S.; MARINHO, G. Viability of the synthetic textile wastewater treatment in a fixed-bed aerobic reactor. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 15, n. 1, p. 99–106, 2010. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522010000100012>.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Madrid: Ediciones, 2004. p. 37–52.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76–77, p. 271–294, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9).

ROS, A.; LILLO-RÓDENAS, M. A.; FUENTE, E.; MONTES-MORÁN, M. A.; MARTÍN, M. J.; LINARES-SOLANO, A. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, v. 65, n. 1, p. 132–140, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.017>.

ROSSONI, H. A. V.; RESENDE, A. A. P.; MOUNTEER, A. H.; SOUSA, C. A.; SILVA, C. M.; GOMIDE, J. L.; AZEVEDO, M. A. Avaliação do uso de agente lastrante no controle do intumescimento filamentosos em sistema de lodos ativados utilizando efluentes de fábrica de papel reciclado. *Revista DAE*, v. 61, n. 191, p. 60–72, 2013. <https://doi.org/10.4322/dae.2014.102>.

ROZADA, F.; CALVO, L. F.; GARCÍA, A. I.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; OTERO, M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, v. 87, n. 3, p. 221–230, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00243-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00243-2).

SAADI, R.; SAADI, Z.; FAZAELI, R.; FARD, N. E. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 5, p. 787–799, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>.

SANDÍ, G.; KHALILI, N. R.; LU, W.; PRAKASH, J. Electrochemical performance of carbon

materials derived from paper mill sludge. *Journal of Power Sources*, v. 119–121, p. 34–38, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00120-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00120-4).

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Removal of copper on composite sewage sludge/industrial sludge-based adsorbents: The role of surface chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 302, n. 2, p. 379–388, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.017>.

SHIMADA, T; YAMAZAKI, H; MIMURA, M; INUI, Y; GUENGERICH, F P. Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens and toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese and 30 Caucasians. *The Journal of pharmacology and experimental therapeutics*, v. 270, n. 1, p. 414–423, 1994.

SILVA, E. S. C. A.; PINTO, B. C.; LIMA, A. S.; OLIVEIRA, M. A.; BEZERRA, A. C. S.; SOUZA, T. S. F.; RODRIGUES, C. G.; MACHADO, A. R. T. Equilíbrio De Adsorção Do Corante Rodamina B Em Carvão Ativado Obtido Dos Resíduos Do Coco Verde. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1051–1058, 2017. <https://doi.org/10.18540/jcecv13iss8pp1051-1058>.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948. <https://doi.org/https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1746922>.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J.D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, v. 43, n. 10, p. 2569–2594, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038>.

SOARES, A. G; *Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina*. 2001. 136 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

TENG, H.; LIN, H. C.; TENG, H. Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation. *AIChE Journal*, v. 44, n. 5, p. 1170–1177, 1998. <https://doi.org/10.1002/aic.690440514>.

UTOMO, H. D.; ONG, X. C.; LIM, S. M.S.; ONG, G. C.B.; LI, P. Thermally processed sewage sludge for methylene blue uptake. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 85, p. 460–465, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.12.004>.

VIANA, M. M. *Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso*. 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. .

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 12, p. 1411–1419, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.001>.

VON SPERLING, Marcos. *Estudos de modelagem da qualidade da água de rios*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

VON SPERLING, Marcos. *Lodo de esgoto: tratamento de disposição final*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1996.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, p. 122156, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WEN, Q.; LI, C.; CAI, Z.; ZHANG, W.; GAO, H.; CHEN, L.; ZENG, G.; SHU, X.; ZHAO, Y. Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 942–947, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.042>.

WONG, S.; GHAFAR, N. A.; NGADI, N.; RAZMI, F. A.; INUWA, I. M.; MAT, R.; AMIN, N. A. S.. Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Scientific Reports*, v. 10, n. 1, p. 2928, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60021-6>.

XU, G.; YANG, X.; SPINOSA, L. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. *Journal of Environmental Management*, v. 151, p. 221–232, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.001>.

YU, L.; ZHONG, Q. Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 359–366, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.007>.

ZHANG, X.; BAI, B.; PUMA, G. L.; WANG, H.; SUO, Y. Novel sea buckthorn biocarbon SBC@ β -FeOOH composites: Efficient removal of doxycycline in aqueous solution in a fixed-bed through synergistic adsorption and heterogeneous Fenton-like reaction. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 698–707, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.012>.

ZHAO, P.; CHEN, H.; GE, S.; YOSHIKAWA, K. Effect of the hydrothermal pretreatment for the reduction of no emission from sewage sludge combustion. *Applied Energy*, v. 111, n. 2, p. 199–205, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.05.029>.

ZOU, Ji.; DAI, Y.; WANG, X.; REN, Z.; TIAN, C.; PAN, K.; LI, S.; ABUOBEIDAH, M.; FU, H. Structure and adsorption properties of sewage sludge-derived carbon with removal of inorganic impurities and high porosity. *Bioresource Technology*, v. 142, p. 209–217, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.064>.

ZWAIN, H. M.; HASSAN, S. R.; ZAMAN, N. Q.; AZIZ, H. A.; DAHLAN, I. The start-up performance of modified anaerobic baffled reactor (MABR) for the treatment of recycled paper mill wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 1–2, p. 61–64, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.03.007>.